

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. August 2005 (11.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/073815 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **G03G 9/08**,  
15/34

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/000857

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. Januar 2005 (28.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 004 554.2 29. Januar 2004 (29.01.2004) DE  
02078/04 15. Dezember 2004 (15.12.2004) CH

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **PELIKAN HARDCOPY PRODUCTION AG**  
[CH/CH]; Leestrasse 1, CH-8132 Egg (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PAFFHAUSEN, Hans**

[CH/CH]; Hinwilerstrasse 6, CH-8626 Ottikon (CH).  
**MORF, Ulrich** [CH/CH]; Im Langhans 4, CH-8132  
Egg (CH). **KRETSCHMER, Joachim** [CH/CH];  
Neuhusstrasse 27b, CH-8630 Rüti (CH).

(74) Anwälte: **HAGEMANN, Heinrich** usw.; Meissner, Bolte  
& Partner GbR, Postfach 86 03 29, 81630 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: TONER PARTICLES AND METHOD AND SYSTEM FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: TONERPARTIKEL SOWIE EIN VERFAHREN UND EINE ANLAGE ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a toner powder wherein the individual toner particles of the toner powder contain colorants incorporated into at least one polymer, in particular, pigments. The initial product of the polymer consists of a liquid phase based on a monomer and/or oligomer. Subsequently, the colorants, in particular pigments, are dispersed in said liquid phase. Fine drops having a predetermined drop size are produced from the dispersion. A polymerisation reaction of the monomers and/or the oligomers in order to form the polymer is then provoked in the individual drops by exposing the drops to electromagnetic waves or electrons, whereby the polymerised drops form the toner particles of the toner powder. The invention also relates to a system for the production of toner powder in addition to toner powder itself. In another embodiment, the invention relates to a method for the production of toner powder, wherein the individual toner particles thereof comprise at least one colorant incorporated into at least one polymer and said method comprises the following steps: The initial product of the polymer consists of a liquid phase based on at least one monomer and/or oligomer; the at least one colorant is dispersed in said liquid phase and the dispersion is applied to a surface and is hardened thereon by means of polymerisation of the monomers and/or oligomers. Subsequently, the product obtained according to said method is removed from the surface and comminuted, in particular, ground. The invention enables the desired toner particle size of toner powder to be adjusted in a precise manner with a minimum amount of technical and economical expenditure.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Tonerpulver, bei dem die einzelnen Tonerpartikel des Tonerpulvers in mindestens einem Polymer eingebundene Farbmittel, insbesondere Pigmente, enthalten. Als Ausgangsstoff für das Polymer wird eine flüssige Phase auf Basis eines Monomers und/oder Oligomers bereitgestellt. Anschliessend werden die Farbmittel, insbesondere Pigmente, in dieser flüssigen Phase dispergiert. Aus der Dispersion werden feinste Tröpfchen mit insbesondere vorgegebener Tröpfchengrösse erzeugt. Danach wird durch Bestrahlen der Tröpfchen mit elektromagnetischen Wellen oder Elektronen in den einzelnen Tröpfchen eine Polymerisationsreaktion der Monomeren und/oder Oligomeren zur Bildung des Polymers bewirkt, wobei die polymerisierten Tröpfchen die Tonerpartikel des Tonerpulvers bilden. Des Weiteren betrifft die Erfindung eine Anlage zur Herstellung von Tonerpulver sowie das Tonerpulver selbst. In einer weiteren Ausgestaltung bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung von Tonerpulver, dessen einzelne Tonerpartikel mindestens ein, in mindestens einem Polymer eingebundenes Farbmittel enthalten und welches folgende Schritte umfasst: als Ausgangsstoff für das Polymer wird eine flüssige Phase auf Basis mindestens eines Monomers und/oder Oligomers bereitgestellt; das mindestens eine Farbmittel wird in dieser flüssigen Phase dispergiert, die Dispersion wird auf eine Oberfläche aufgetragen und hierauf mittels Polymerisation der Monomere und/oder Oligomere ausgehärtet. Anschliessend wird das Verfahrenserzeugnis von der Oberfläche abgetragen und zerkleinert, insbesondere vermahlen. Die Erfindung ermöglicht mit vergleichsweise geringem technischem und wirtschaftlichem Aufwand die präzise Einstellung der gewünschten Tonerpartikelgrösse von Tonerpulver.



WO 2005/073815 A2



GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Veröffentlicht:**

- *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Tonerpartikel sowie ein Verfahren und eine Anlage zu deren Herstellung

5

Die Erfindung betrifft das Gebiet der Laserdruck- und Kopiertechnik. Sie betrifft insbesondere Tonerpartikel sowie ein Verfahren und eine Anlage zu deren Herstellung nach dem Oberbegriff der unabhängigen Patentansprüche.

- 10 Toner sind seit Langem in verschiedenen technischen Kopierbereichen bekannt. So werden sie beispielsweise bei herkömmlichen Kopierverfahren (Walzenübertragung) verwendet oder kommen bei Laserdruckern zur Anwendung. Der Toner wird als Tonerpulver bereitgestellt, das aus kleinsten Tonerpartikeln besteht, welche üblicherweise eine Partikelgröße von 5 bis 10  $\mu\text{m}$  aufweisen. Ferner sollen die Tonerpartikel gute
- 15 Schmelzeigenschaften, eine minimale Fixiertemperatur und einen geringen Glanz, gute mechanische Eigenschaften hinsichtlich der Pulverisierbarkeit, eine geringe Neigung zur sogenannten "Housing Stability", eine ausreichende Festigkeit auf dem Papier sowie eine gute Pigmentverträglichkeit aufweisen.
- 20 Die einzelnen Tonerpartikel sind im Wesentlichen wie folgt aufgebaut: neben dem Farbmittel oder den Farbmitteln, insbesondere einem Pigment oder Pigmenten, sind in die polymeren Materialien meist ein oder mehrere Zusatzstoffe eingebunden: Dabei handelt es sich beispielsweise um Harze, Ladungssteuerungssubstanzen, oberflächenwirksame Additive sowie weitere, die Eigenschaften steuernde Substanzen. Typische polymere
- 25 Materialien, die als Bindemittel-Matrix in den einzelnen Tonerpartikeln dienen, gehen von Monomeren oder Oligomeren aus, welche durch Polymerisation eine polymere Matrix ausbilden, in der die Farbmittel eingebunden werden. Üblicherweise haben die gebildeten Polymeren eine Glasübergangstemperatur von etwa 50 bis 70°C. Zur Herstellung der Polymer-Matrix werden Monomere bzw. Oligomere herangezogen, die insbesondere auf Basis von Styrol, Acrylaten, Methacrylaten und/oder Butadien beruhen.
- 30 In Einzelfällen ist es auch von Vorteil, die Ausgangsmonomeren bzw. -oligomeren von Polyestern heranzuziehen. Die polymeren Materialien dienen als Trägersubstanzen für die Pigmente sowie die Zusatzstoffe und geben den einzelnen Tonerpartikeln eine vergleichsweise definierte Form und Größe.

Als weitere Zusatzstoffe können den Tonerpartikeln Wachse einverleibt sein, wobei hierunter ein Material verstanden wird, das bei 20°C knetbar, fest bis brüchig, hart, grob- bis feinkristallin, durchscheinend bis opak, jedoch nicht glasartig ist und das in der Regel bei etwa 50 bis 90°C, in Ausnahmefällen auch bis etwa 200°C, in den schmelzfähigen, niedrig-viskosen Zustand ohne Zersetzung übergeht und schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend ist. Anstelle von Wachsen können auch solche Substanzen herangezogen werden, die entsprechende physikalische Eigenschaften besitzen bzw. „wachsähnlich“ sind. Das Einbringen von Wachsen, die Siliconöle ersetzen können, soll beispielsweise das Freigeben der Tonerpartikel von der Druckwalze bei den üblichen Kopierv Verfahren ermöglichen. Wachse haben beim Schmelzen eine deutlich niedrigere Temperatur als die die Matrix der Tonerpartikel bildenden Polymere. Sie zeigen auch eine unterschiedliche Temperatur-Viskositäts-Relation.

Die Ladungssteuerungsstoffe dienen der Einstellung des erforderlichen Ladungsniveaus in den einzelnen Tonerpartikeln. Hierdurch wird es möglich, die einzelnen Tonerpartikel beim Druck- oder Kopiervorgang von den entsprechenden Druckeinrichtungen, wie der Druckwalze, gezielt anzuziehen. Derartige Ladungssteuerungsstoffe besitzen eine vorgegebene Ladungskapazität, so dass entsprechend der beigegebenen Menge die Tonerpartikel definiert aufgeladen oder durch einen Ladungsträger, beispielsweise eine entsprechend dem zu druckenden Bild an der Oberfläche unterschiedlich geladenen Druckwalze, angezogen werden. Als Ladungssteuerungsstoffe werden beispielsweise Eisenoxide eingesetzt.

Die oberflächenwirksamen Additive sollen der Oberfläche der Tonerpartikel die wünschenswerten physikalischen Eigenschaft verleihen, insbesondere den Tonerfluss und die Adhäsion bei der Anwendung in Kopier- und Druckgeräten begünstigen. Hierbei handelt es sich insbesondere um Kieselsäuren, Titanoxidverbindungen sowie organometallische Salze. Pyrogene Kieselsäuren, die von besonderem Vorteil sind, haben im Allgemeinen eine durchschnittliche Teilchengröße von etwa 7 bis 40 nm (300 bis 50 m<sup>2</sup>/g Oberfläche nach BET), guten Anfangsfluss und niedrige Adhäsionseigenschaften.

Als Farbmittel werden vorzugsweise Pigmente eingesetzt. Als Pigmente werden in diesem Zusammenhang in wässrigen Medien unlösliche Farbmittel verstanden. Anstelle von oder in Ergänzung zu Pigmenten können lösliche Farbstoffe eingesetzt werden. Die in den Tonerpartikeln enthaltenen Pigmente haben vorzugsweise einen  
5 Durchmesser von etwa 0,015 bis 0,5  $\mu\text{m}$ .

Des Weiteren können die Tonerpartikel im Falle des Einzeltoners magnetische Materialien, wie beispielsweise Magnetit, enthalten. Es gibt Anwendungsfälle, bei denen das magnetische Material nicht unmittelbar in den Tonerpartikeln enthalten ist, sondern die  
10 Tonerpartikel bei der Anwendung mit pulvrigem magnetischen Material gemischt eingesetzt werden (Zwei-Komponenten-Toner) sowie auch Toner, die ohne Eisenoxid auskommen (Ein-Komponenten-Toner).

Die Toner werden nach verschiedenen und zum Teil relativ aufwendigen Verfahren  
15 hergestellt: Bei dem am meisten verbreiteten Verfahren wird das Farbmittel, insbesondere ein Pigment, wie beispielsweise Russ, zusammen mit Ladungssteuerungsstoffen, Wachs bzw. einem wachsähnlichen Material und einem magnetischen Material, beispielsweise Magnetit, mit polymeren Materialien bei erhöhter Temperatur in einem Extruder zu einem Strang extrudiert. Dieses Material wird dann gekühlt. Danach wird  
20 es in einem Mahlprozess aufwendig zerkleinert. Es schließt sich ein aerodynamisches Klassieren im Hinblick auf die wünschenswerte Partikelgröße an. Danach werden die Tonerpartikel im Allgemeinen einer weitergehenden Oberflächenbehandlung unterzogen, um die gewünschten Eigenschaften einzustellen.

Nachteilig bei dem eben geschilderten Verfahren ist zunächst der große Energieaufwand, der für das Extrudieren und Mahlen benötigt wird, und außerdem, dass eine genaue Einstellung der Tonerpartikelgröße nicht möglich ist. Vielmehr entstehen Tonerpartikel mit einer weit gestreuten Teilchengrößenverteilung, so dass die erzeugten Tonerpartikel nach ihrer Herstellung einem aufwendigen Klassieren unterzogen werden  
25 müssen. Aufgrund der ungenauen Einstellmöglichkeiten bei der Tonerpartikelgröße ist der Anteil der durch Klassieren abgeschiedenen bzw. aussortierten Tonerpartikel, die aufgrund ihrer zu geringen oder zu großen Partikeldurchmesser für die weitere Verwendung nicht geeignet sind, vergleichsweise groß, so dass die Menge an Ausschuss-

toner hoch ist. Der Ausschuss wird entweder in den Herstellungsprozess rückgeführt oder als Sondermüll aufwendig entsorgt.

5 Ein weiterer Nachteil bei dem bekannten Verfahren, bei dem aus einer extrudierten Grundmasse durch Zerkleinern und Mahlen Tonerpartikel erzeugt werden, besteht darin, dass die Tonerpartikel zum einen eine raue Oberfläche aufweisen und deshalb dazu neigen, miteinander zu verbacken. Zum anderen entstehen insbesondere beim Zerkleinern und Mahlen der Grundmasse feinste Stäube, welche zur Vermeidung gesundheitlicher Beeinträchtigungen der Beschäftigten sowie zur Verhinderung von  
10 Staubexplosionen aufwendig ausgefiltert werden müssen, so dass die üblicherweise im großindustriellen Maßstab durchgeführte Herstellung der Toner sehr aufwendig und kostenintensiv ist.

Es ist somit Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren und eine Anlage zur Herstellung von  
15 Tonerpulver sowie ein entsprechendes Tonerpulver anzugeben, bei welchen die oben genannten Nachteile nicht auftreten. Darüber hinaus soll eine präzise Einstellung der gewünschten Tonerpartikelgröße mit vergleichsweise geringem technischem und wirtschaftlichem Aufwand ermöglicht werden.

20 Die nachfolgend geschilderte Erfindung stellt sich in zwei Varianten dar, denen jeweils ein Verfahren, eine Anlage zu dessen Durchführung sowie die danach erhältlichen Tonerpartikel zuzuschreiben sind. Es wird nachfolgend zunächst die „Variante A“ und danach die „Variante B“ beschrieben. Diese Varianten haben eine überbrückende Gemeinsamkeit. Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung der Variante A werden Tröpfchen,  
25 teilweise verfestigte Tonerpartikel oder die festen Tonerpartikel auf ein sich bewegendes Förderband gelenkt, auf dem sich die Polymerisationsreaktion vollzieht, fortgeführt bzw. abgeschlossen wird. Die Variante B greift diesen Gedanken in abstrahierter Form auf.

30 Zur Variante A gemäß der Erfindung:

Die obige Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren gemäß Variante A zur Herstellung von Tonerpulver, bei dem die einzelnen Tonerpartikel des Tonerpulvers in mindestens einem Polymer eingebundene Farbmittel, insbesondere Pigmente, enthalten und das

dadurch gekennzeichnet ist, dass als Ausgangsstoff für das Polymer eine flüssige Phase auf Basis eines Monomers und/oder Oligomers bereitgestellt wird, die Farbmittel in dieser flüssigen Phase dispergiert werden, aus der Dispersion feinste Tröpfchen, insbesondere mit vorgegebener Tröpfchengröße, erzeugt werden und durch  
5 Bestrahlen der Tröpfchen mit elektromagnetischen Wellen oder Elektronen in den einzelnen Tröpfchen eine insbesondere definierte Polymerisationsreaktion der Monomeren und/oder Oligomeren zur Bildung des Polymers bewirkt wird, wobei die polymerisierten Tröpfchen die Tonerpartikel des Tonerpulvers bilden. Ferner wird die obige Aufgabe gelöst durch Tonerpulver mit Tonerpartikeln, erhältlich nach dem oben beschriebenen  
10 Verfahren.

Schließlich ist Lösungsbestandteil der obigen Aufgabe auch eine Anlage zur Herstellung von Tonerpulver, bei dem die einzelnen Tonerpartikel des Tonerpulvers in mindestens einem Polymer eingebundene Pigmente enthalten, wobei diese Anlage gekennzeichnet  
15 ist durch einen Vorratsbehälter für eine Dispersion aus Farbmitteln, insbesondere Pigmenten, in einer flüssigen Phase auf Basis von Monomeren und/oder Oligomeren, die als Ausgangsstoffe für das Polymer der Tonerpartikel dienen, einen mit dem Vorratsbehälter verbundenen Tröpfchenerzeuger mit einer Vielzahl von Düsen zum Erzeugen feinsten Dispersionströpfchen mit insbesondere definierter Tröpfchengröße und einer  
20 Bestrahlungseinrichtung zum Bestrahlen der vom Tröpfchenerzeuger erzeugten Dispersionströpfchen mit elektromagnetischen Wellen oder Elektronen.

Wenn im Rahmen der Erfindung von Polymerisation gesprochen wird, dann ist dieser Begriff im Hinblick auf den der vorliegenden Erfindung zugrunde liegenden technologi-  
25 schen Sachverhalt weitgehend zu verstehen. Abstrakt handelt sich bei der Polymerisation um den Oberbegriff für die irgendwie geartete Überführung von niedermolekularen Verbindungen, nämlich Monomeren und/oder Oligomeren, in hochmolekulare Verbindungen, d.h. Polymere, Makromoleküle bzw. Polymerisate. So lässt sich unter Polymerisation auch eine "Polyreaktion" mit den Unterbegriffen der Polyaddition und Polykon-  
30 densation verstehen. Dabei wird der Begriff Polymerisate für Polyaddukte (Polyadditionsprodukte) oder Polykondensate gebraucht. Die Additionsreaktionen verlaufen ohne Abspaltung von niedermolekularen Verbindungen, häufig unter Verschiebung von Wasserstoff-Atomen. Zu den Polyadditionsprodukten zählen insbesondere solche Erzeugnisse, die auf Monomere und/oder Oligomere mit ungesättigten Verbindungen, insbe-

sondere Doppelbindung zurückgehen. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Monomere und/oder Oligomere auf Acrylat-, Methacrylat-, Styrol- und/oder Butadien-Basis. Es gibt aber auch Additionsreaktionen, bei denen derartige Doppelbindungen nicht vorliegen, sondern sich cyclische Ausgangs-Monomere im Rahmen einer Ringöffnung zu einem Oligomer und später zu einem Polymer ausweiten. Als Beispiel sind hier Polyurethane anzugeben. Die im Rahmen der Erfindung weniger als "Polymere" bevorzugten Polykondensationsprodukte gehen auf eine Polyreaktion zurück, bei der Kondensationen zwischen bi- oder höherfunktionellen Monomeren stattfinden. Wichtige Polymere, die hierzu zählen, sind Polyamide, Polyimide, Polyester, Polycarbonate, Aminoplaste und Phenoplaste. Allerdings müssen hierbei die durch die Polykondensation gebildeten und ausgeschiedenen niedermolekularen Verbindungen leicht entfernbar sein. In den meisten Fällen handelt es sich um Wasser. Daher muss hier die Temperatur, bei der die heißen Tröpfchen erzeugt werden, verhältnismäßig hoch sein und auch auf einer vergleichsweise hohen Temperatur verbleiben, um das Wasser zu entfernen.

Im Rahmen der Erfindung lassen sich, wie gezeigt, nicht nur Monomere zum Aufbau von Polymerisaten heranziehen, sondern auch Oligomere. Unter Oligomeren versteht man Verbindungen, in deren Molekül nur wenige Atome oder Atom-Gruppen (konstitutionelle Einheiten) gleicher oder verschiedeher Art wiederholt miteinander verknüpft sind und deren physikalische Eigenschaften sich bei Änderung der Molekülgröße durch Hinzufügen oder Wegnahme einer oder mehrerer der konstitutionellen Einheiten deutlich ändern. Oligomere werden gezielt entweder durch Polyreaktionen (Oligopolymerisation) aus einem Monomer bzw. Mischungen unterschiedlicher Monomeren oder durch Abbau von Polymeren gewonnen.

Werden bereits Oligomere für die Erzeugung der Tröpfchen im Rahmen der Erfindung eingesetzt, dann ist darauf zu achten, dass (bei erhöhter Temperatur) der Polymerisationsgrad nicht zu hoch ist. Ein zu hoher Polymerisationsgrad führt dazu, dass sich eine zu hohe Viskosität innerhalb der erzeugten Tröpfchen einstellt, die einen nachteiligen Einfluss auf Tröpfchengröße und damit auch auf die Größe der Tonerteilchen und zudem auf deren Gestalt hat. Eine hohe Viskosität führt gelegentlich dazu, dass die Tonerteilchen nicht die wünschenswerte Kugelform aufweisen.

Ein wesentlicher Gedanke, auf dem die Erfindung beruht, ist die Ausbildung einer Polymer-Matrix, wobei die Ausgangsmonomeren bzw. -oligomeren vor der Polymerisation in der flüssigen Phase bzw. auch als flüssige Phase vorliegen, so dass die Farbmittel, insbesondere Pigmente, sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe, wie Ladungssteuerungssubstanzen, mit den Monomeren bzw. Oligomeren einerseits gleichmäßig vermengt werden können, während die Viskosität der flüssigen Phase andererseits so eingestellt werden kann, dass aus der entstehenden Dispersion durch geeignete Verfahren, wie dem Inkjet-Verfahren oder dem Bubblejet-Verfahren, Tröpfchen mit definierter Tröpfchengröße hergestellt werden können. Hierbei hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn der angesprochenen flüssigen Farbe zur Viskositätssteuerung und zur Optimierung der Verfahrensabläufe eine flüchtige Flüssigkeit, insbesondere leicht flüchtige Flüssigkeit, beigegeben wird. Der Anteil dieses leicht flüchtigen Lösungsmittels liegt vorzugsweise bei weniger als 15 Gew.-%, insbesondere weniger als 10 Gew.-%. Hierbei handelt es sich bevorzugt um inerte Flüssigkeiten, die auf die gewünschten chemischen Reaktionen keinen negativen Einfluss haben. Diese Lösungsmittel sind in der Lage, die monomeren und/oder oligomeren Ausgangsmaterialien und auch das bereits daraus entstandene Polymer zumindest teilweise zu lösen. Dabei wird das Lösungsmittel zumindest teilweise beim Aushärten verdampft, wodurch die Polymerisation beschleunigt wird. Das Verdampfen erfolgt vorzugsweise unter Zufuhr von Energie, insbesondere Wärmeenergie, kann aber auch von selbst stattfinden oder durch Unterdruck oder ein Gebläse beschleunigt werden. Ein Lösungsmittel begünstigt zudem eine Durchmischung der monomeren und/oder Oligomeren mit dem oder den Farbmitteln und den Zusatzstoffen, so dass eine Auswahl der Ausgangsstoffe weniger kritisch ist und eine Durchmischung schneller und kostengünstiger erfolgen kann. Von besonderem Vorteil ist es, wenn man als leicht flüchtiges Lösungsmittel eine Mischung aus Wasser und einem niedrig-siedenden Alkohol, wie insbesondere Isopropylalkohol und/oder Isobutanol, einsetzt. Geeignet sind jedoch beispielsweise auch Ketone, insbesondere Aceton und Methylethylketon. Bevorzugt liegt der Siedepunkt dieser gegebenenfalls zusätzlich eingesetzten inerten Lösungsmittel unter 125°C, insbesondere unter 100°C.

Ein weiterer wesentlicher Gedanke der Erfindung beruht darauf, eine gezielte und definierte Polymerisationsreaktion der Monomeren und/oder Oligomeren in der Dispersion durch Bestrahlen mit elektromagnetischen Wellen, wie UV-Strahlen, oder Elektronen zu

bewirken. Hierdurch ist es möglich, dass die Monomeren und/oder Oligomeren einerseits beim Vermengen mit den Farbmitteln, insbesondere Pigmenten, und den Zusatzstoffen noch nicht oder allenfalls geringfügig mit einer Vernetzung untereinander beginnen, während andererseits unmittelbar nach der Tröpfchenbildung zwischen den Monomeren bzw. Oligomeren im jeweiligen Tröpfchen, ausgelöst durch das Bestrahlen, definierte Polymerisationsreaktionen ausgelöst werden.

Um besonders vorteilhafte Ergebnisse zu erzielen, ist es sinnvoll, in Abhängigkeit von der Art der jeweils ausgewählten Monomeren und Oligomeren, die Dosis der elektromagnetischen Wellen entsprechend einzustellen. So hat es sich gezeigt, dass die Dosis bei den UV-Strahlen vorzugsweise in dem Bereich von 0,5 bis 3,5 J/cm<sup>2</sup>, insbesondere von 1,0 bis 2,0 J/cm<sup>2</sup>, liegt. Bei einer Elektronenstrahlenbehandlung liegt die Strahrendosis vorzugsweise in dem Bereich von 5 bis 500 kJ/m<sup>2</sup>, insbesondere von 10 bis 300 kJ/m<sup>2</sup>. Im Allgemeinen ist es von Vorteil, das Bestrahlen zunächst mit UV-Strahlen vorzunehmen und erst zum Abschluss der Reaktion durch Elektronenstrahlung zur weitergehenden und abschließenden Härtung eine Elektronenstrahl-Behandlung vorzunehmen, um die Polymeren-Matrix in den weitgehend duroplastischen oder hochtemperatur-thermoplastischen Zustand zu überführen. In den meisten Fällen ist es hinlänglich, wenn die Polymerisation durch die angesprochene Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen initiiert und fortgeführt wird. Dennoch hat es sich in Einzelfällen gezeigt, dass die Einverleibung von Initiatoren den Polymerisationsablauf begünstigt.

Initiatoren stehen im Zusammenhang mit der Polymerisation im Sinne der Erfindung, um chemische Reaktionen zu starten (initiiieren) und während des Initiierungsschrittes verbraucht zu werden, zum Teil unter Einbau der Initiatoren (Fragmente) in die entstehenden Verbindungen. Sie finden breite Anwendung bei Polymerisationsreaktionen. Hierbei wird aus dem Initiator durch chemische, thermische oder photochemische Reaktion eine aktive Spezies erzeugt, die mit einem Monomer-Molekül zu einem Produkt reagiert, an das eine große Zahl weiterer Monomer-Moleküle angelagert wird. Zu den Initiatoren zählen z.B. Azo-Verbindungen, Peroxide, Hydroperoxide und Perester, ferner sogenannte Redox-Initiatoren, Systeme aus oxidierenden und reduzierenden Komponenten, z.B. Wasserstoffperoxid/Eisen (II-Ionen), bei deren Reaktion Radikale erzeugt werden. Da viele Monomere auch ohne Initiator-Zusatz spontan polymerisieren können, beispielsweise auch durch Behandlung mit elektromagnetischen Wellen, die

Initiatoren in diesen Fällen also quasi nur beschleunigend wirken, werden sie häufig auch als Beschleuniger bezeichnet.

Um die Eigenschaften des Tonerpulvers an den jeweiligen Anwendungszweck anpassen zu können, ist es von Vorteil, die einzelnen Tonerpartikel mit geeigneten Zusatzstoffen, wie Ladungssteuerungsmitteln, Vernetzungshilfsmitteln, Kettenübertragungsmitteln auf Basis von Monomeren und/oder Oligomeren aus zu starten, so dass diese in die polymerisierten Tonerpartikel eingebunden sind. Es ist auch möglich, einzelne dieser Zusatzstoffe erst nach dem Aushärten der Tonerpartikel, beispielsweise durch Vermischen oder Besprühen, auf die Oberflächen der Tonerpartikel aufzutragen. Des Weiteren können der Dispersion aus Monomeren und/oder Oligomeren sowie Pigmenten zusätzliche Farbstoffe beigemischt werden, um die Brillanz der Tonerpartikel zu erhöhen, die gleichfalls in die Polymer-Matrix der Tonerpartikel eingebunden sind.

Bezüglich der eingesetzten Farbmittel, insbesondere der Pigmente, unterliegt die vorliegende Erfindung keiner relevanten Beschränkung. Zudem können auch Farbstoffe herangezogen werden. Es kann sich bei den Farbmitteln um organische Pigmente und/oder anorganische Pigmente handeln. Als anorganische Pigmente kommen beispielsweise Titandioxide, Zinksulfid, Eisenoxide, Chromoxide, Nickel- oder Chromantimontitanoxide, Kobaltoxide und Bismuthvanadate in Betracht. In Einzelfällen ist es möglich, mit Vorteil allein Farbstoffe ohne den Einschluss von Pigmenten heranzuziehen. Die Farbstoffe, die gegebenenfalls herangezogen werden, können der Feinregulierung im Hinblick auf gewünschte Farbtöne dienen. Prinzipiell unterscheidet man bei den Farbpigmenten die anorganischen Farbpigmente, die organischen Farbpigmente und die Effektpigmente. Unter den organischen Farbpigmenten werden bevorzugt bei den Magenta-Pigmenten Ca-laked Azo, Quinacridone, bei den Cyan-Pigmenten Phthalocyanine und bei den gelben Pigmenten Diarylid, Monoazo und Isoindolin, Benzimidazolone und Azocondensationsprodukt sowie Naphtholrot verwendet. Organische Farbpigmente lassen sich auch nach den wesentlichen Hauptklassen wie folgt gliedern: Azo-pigmente, polycyclische Pigmente sowie Pigmente auf Phthalocyanin-Basis. Bei den Farbstoffen kann auch eine Unterscheidung nach natürlichen und synthetischen Farbstoffen erfolgen. Zu den bekanntesten synthetischen Farbstoffen zählen: Phthalocyanine, Triphenylmethane, Anthraquinone (Cyan/Blau), Monoazo/Disazo (Magenta/Rot),

Tartrazine (Gelb), Xanthene, Disazo/Polyazo, Azo/metal complexes (Schwarz) sowie Ruß (Schwarz).

Die verwendeten Farbmittel, insbesondere Pigmente, sollen möglichst feinteilig sein, wobei bevorzugt 95% und insbesondere 99% der Farbmittelpartikel eine Teilchengröße von gleich oder kleiner 500 nm besitzen sollten. Die mittlere Teilchengröße liegt vorzugsweise bei einem Wert von weniger als 200 nm. In Abhängigkeit von den jeweils verwendeten Farbmitteln, insbesondere Pigmenten, kann sich die Morphologie der Farbmittel bzw. Pigmentteilchen sehr stark unterscheiden. Um ein günstiges Viskositätsverhalten der angesprochenen Tröpfchendisersion zu erhalten, sollten die Teilchen bevorzugt kugelförmige Gestalt besitzen.

Bei der Zusammenstellung der Ausgangsmaterialien für die Dispersion feinsten Tröpfchen, die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugt und in die Tonerpartikel überführt werden, ist es vorteilhaft, die Viskosität in einen optimalen Rahmen zu stellen. Die Viskosität liegt in Abhängigkeit von der Temperatur, mit der die feinsten Tröpfchen in den Bereich, in dem die elektromagnetischen Wellen auf sie einwirken, im Allgemeinen zwischen etwa 1 und 50 mPas, insbesondere zwischen 5 und 30 mPas. Dieser Viskositätsbereich begünstigt vielfältige Abläufe. Ist die Viskosität zu hoch, dann bedeutet das einen höheren technischen Aufwand. Andererseits bedeutet die Einhaltung dieses Viskositätsrahmens, dass sich das Verfahrenserzeugnis in vorteilhafter Form ausbildet, so beispielsweise die fertigen Tonerpartikel die wünschenswerte Größe, Form und Einheitlichkeit haben. Die vorteilhafte Viskositätssteuerung kann, wie vorstehend bereits angesprochen, durch die Einbeziehung einer leicht siedenden Flüssigkeit erfolgen.

Auf die erfindungsgemäße Weise wird es erreicht, dass aus der Dispersion vor der Polymerisation Tröpfchen mit hoher Wiederholgenauigkeit und definierter Tröpfchengröße erzeugt werden können, während eine Polymerisationsreaktion der Monomere und Oligomere in den erzeugten Tröpfchen unmittelbar nach dem Austritt aus einem entsprechenden Tröpfchenerzeuger durch das Bestrahlen ausgelöst wird und die Tröpfchen in ihrer Tröpfchenform „eingefroren“ werden, so dass jedes ausgehärtete Tröpfchen ein Tonerpartikel des Tonerpulvers bildet. Dabei ist durch exaktes Einstellen der Wellenlänge und Intensität der elektromagnetischen Wellen bzw. der Elektronenstrahl-

dicke der Elektronen eine sehr genaue Einstellung des Vernetzungsgrades der Monomeren und/oder Oligomeren während der Polymerisationsreaktion möglich, wodurch wiederum das Druckergebnis bei der späteren Verwendung des Tonerpulvers gezielt vorgegeben werden kann.

5

Die gemäß der Erfindung hergestellten Tonerpartikel zeichnen sich insbesondere durch eine gleichbleibende und konstante Partikelgröße aus. Ferner zeigen die ausgehärteten Tonerpartikel eine zumindest annähernd gleichmäßige Kugelform, da die Tröpfchen vor der Polymerisationsreaktion aufgrund der Oberflächenspannung der Dispersion zumindest annähernd Kugelform aufweisen und die Tröpfchen durch die von außen bewirkte Polymerisationsreaktion in dieser Kugelform eingefrören werden, wobei sich eine besonders glatte Oberfläche am fertigen Tonerpartikel ausbildet.

10

Die Polymerisation im Rahmen der Erfindung wird unter Einbeziehung sämtlicher relevanter Parameter, beispielsweise der Bestrahlungsdauer und Bestrahlungsstärke, so gesteuert, dass vorzugsweise das zahlengemittelte Molekulargewicht des erhaltenen Polymerisationsproduktes 3000 bis 500 000 beträgt, während das gewichtsgemittelte Molekulargewicht vorzugsweise zwischen etwa 5000 und 2 000 000 liegt.

15

Weitere Vorteile der Erfindung bzw. Ausgestaltungen der Erfindung gemäß Variante A ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung, den zugeordneten Unteransprüchen und Figuren.

20

Wie zuvor bereits angesprochen wurde, basiert die Erfindung insbesondere auf dem Gedanken, möglichst gleichmäßige feinste Tröpfchen mit definierter Tröpfchengröße in kurzer Zeit zu erzeugen. Eine Möglichkeit hierzu besteht in der Verwendung eines Tröpfchenerzeugers, der zum Erzeugen der Dispersionströpfchen eine Vielzahl von Düsen aufweist, denen nach dem Prinzip eines Inkjets-Druckkopfes jeweils ein thermoelektrischer oder piezoelektrischer Wandler zugeordnet ist. So wird beim Piezo-Inkjet-Verfahren mit Hilfe des piezoelektrischen Wandlers der Düsenkanal der jeweiligen Düse kurzzeitig so stark kontrahiert, dass ein Dispersionströpfchen aus der Düse ausgestoßen wird. Beim Bubble-Inkjet-Verfahren wird mit Hilfe des thermoelektrischen Wandlers die in einem der jeweiligen Düse zugeordneten Düsenkanal enthaltene Dispersion

25

30

soweit erwärmt, dass schlagartig eine Gasblase in der Dispersion entsteht, welche zu einem Ausstoßen eines Dispersionströpfchens aus der Düse führt.

Derartige thermoelektrische oder piezoelektrische Wandler, die beispielsweise bei Inkjet-Druckern Verwendung finden, zeichnen sich durch eine äußerst präzise Einstellung der Tröpfchengröße mit sehr hoher Wiederholgenauigkeitsrate aus, so dass über einen langen Zeitraum feinste Tröpfchen definierter Tröpfchengröße aus dem Tröpfchenerzeuger ausgestoßen werden können. Zum Einstellen der Dispersionsmenge pro zu erzeugendem Tröpfchen werden diese Wandler elektrisch angesteuert, um die Tröpfchen auszustößen, während die Dispersion den Düsen aus einem Dispersionsreservoir zugeführt wird.

Es hat sich gezeigt, dass sich als Tröpfchenerzeuger besonders gut ein Piezo-Inkjet-Druckkopf eignet, welcher beispielsweise zur Herstellung großflächiger Ausdrucke zum Einsatz kommt. Der Piezo-Inkjet-Druckkopf ist hierzu in einer Halterung fest eingebaut, mit einem Dispersionsreservoir verbunden und spritzt die Tröpfchen auf eine entsprechend vorgesehene Auffangeinrichtung, beispielsweise ein Förderband, auf. Die Tröpfchengröße der ausgestoßenen feinsten Tröpfchen wird vorzugsweise durch Modulation der Stromversorgung der Wandler gesteuert. Der Tröpfchenausstoß des Tröpfchenerzeugers pro Sekunde und Düse liegt in einem Bereich von 1 000 bis 50 000 Hz, damit eine ausreichende Menge an Tröpfchen erzeugt werden kann.

Durch vertikales Ausstoßen der flüssigen Tröpfchen aus den Düsen kann die Flugbahn der Tröpfchen gezielt verlängert werden, damit die Tröpfchen möglichst lange getrennt voneinander vorliegen und gleichmäßig von der in dem Raum, in den sie ausgestoßen werden, herrschenden Atmosphäre umgeben sind. Hierdurch wird bereits ein zumindest anfängliches Aushärten oder Erstarren der aus den Tröpfchen entstehenden Tonpartikel erreicht, bevor sich diese nach dem Ausstoß sammeln. Um die Flugdauer der Tröpfchen weiter zu verlängern, wird ferner vorgeschlagen, die Tröpfchen in ein elektrisches Feld auszustoßen, in welchem sie, zumindest kurzfristig, in einem Schwebezustand gehalten werden, sofern die Tröpfchen zuvor elektrisch geladen wurden.

Zum Auslösen und zur positiven Beeinflussung der Polymerisationsreaktion zwischen den Monomeren und/oder Oligomeren in den Tröpfchen, werden die Tröpfchen vor-

zugsweise mit UV-Strahlen oder mit Elektronenstrahlen bestrahlt. Insbesondere das Bestrahlen der Tröpfchen mit UV-Strahlen hat den Vorteil, dass durch Einstellen einer bestimmten Wellenlänge oder eines bestimmten Wellenlängenbereiches sowie der Intensität der UV-Strahlen die Polymerisationsreaktionen zwischen den Monomeren und/oder Oligomeren gezielt eingestellt und beeinflusst werden kann, so dass ein definierter Vernetzungsgrad im Polymer des fertigen Tonerpartikels bei seiner Herstellung vorgegebenen und das einzelne Tonerpartikel an seinen gewünschten Einsatzbereich gezielt angepaßt werden kann. Um eine Agglomeration der erzeugten Tröpfchen zu verhindern, wird bei einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgeschlagen, die ausgestoßenen feinsten Tröpfchen elektrostatisch aufzuladen, so dass sie sich gegenseitig durch ihre Ladungen abstoßen. Die elektrostatische Aufladung erfolgt vorzugsweise durch Anlegen eines elektrischen Feldes an der Austrittsöffnung des Tröpfchenerzeugers, durch das die Tröpfchen beim Ausstoßen hindurchfliegen. Ferner können die Tröpfchen auch unmittelbar bei ihrer Erzeugung elektrostatisch aufgeladen werden. Sollten im Einzelfall doch Agglomerate anfallen, dann lassen sich diese leicht durch mechanische Einwirkung zerstören, beispielsweise durch einfaches Vermahlen.

Bei einer besonders bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorgeschlagen, die Tröpfchen, die bereits teilweise verfestigten Tonerpartikel oder die festen Tonerpartikel auf ein sich vorzugsweise mit hoher Geschwindigkeit bewegendes Förderband zu lenken, auf welchem sie großflächig verteilt werden, um den Verfestigungsprozess zu vollziehen oder abzuschließen. Die verfestigten Tonerpartikel werden anschließend von dem Förderband abgekehrt oder abgestrichen und anschließend der weiteren Verarbeitung zugeführt. Um den Polymerisationsvorgang in den Tröpfchen und Tonerpartikeln zusätzlich zu beschleunigen und zu beeinflussen, wird bei dieser Verfahrensvariante ferner vorgeschlagen, das Förderband durch geeignete Einrichtungen zu beheizen oder zu bestrahlen, damit die Tröpfchen auf ein vorgewärmtes Förderband auftreffen. Des Weiteren wird vorgeschlagen, das Förderband im Falle elektrostatisch geladener Tonerpartikel bzw. elektrostatisch geladener Tröpfchen diesen gegenüber gegenpolig aufzuladen. Durch das Aufladen des Förderbandes wird erreicht, dass sich die ausgestoßenen Tröpfchen auf dem Förderband gleichmäßig niederschlagen. Durch Umkehrung der Ladungspolung des Förderbandes oder durch Vorbeiführen des Förderbandes an einem stärker geladenen Sammler, beispielsweise einer geladenen Trommel, ist es ferner möglich, die am Förderband anhaftenden Tonerpartikel

nach dem Verfestigen vom Förderband zu lösen und der weiteren Verarbeitung zuzuführen. Alternativ wird vorgeschlagen, die Tröpfchen während ihres Fluges, beispielsweise im freien Fall, soweit aushärten zu lassen, dass sie bereits zumindest teilweise polymerisiert in einen Auffangbehälter gelangen oder auf ein Förderband auftreffen. Ferner ist es denkbar, elektrostatisch aufgeladene Tröpfchen durch Anlegen eines elektrischen Feldes in einem Schwebzustand zu halten, in dem die Tröpfchen so lange gehalten werden, bis sie zumindest teilweise polymerisiert sind.

Die Tröpfchengröße der aus dem Tröpfchenerzeuger ausgestoßenen feinsten Tröpfchen wird vorzugsweise so eingestellt, dass die Teilchengröße der erhaltenen Tonerpartikel zwischen etwa 2 und 9  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen etwa 4 und 7  $\mu\text{m}$ , liegt. Wie es sich gezeigt hat, ist es durch die zuvor beschriebene exakte Einstellung der Tröpfchengröße möglich, die Partikelgröße der fertigen Tonerpartikel so einzustellen, dass die Herstellung von Tonerpulver mit Tonerpartikeln möglich ist, bei dem nahezu alle Tonerpartikel zumindest annähernd die gleiche Partikelgröße aufweisen. Hierdurch kann nicht nur das bei den bekannten Verfahren bisher notwendige Klassieren der Tonerpartikel entfallen. Darüber hinaus geht die Ausschussmenge an Tonerpartikeln mit zu geringer oder zu großer Partikelgröße gegen Null, wodurch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren einen weitreichenden wirtschaftlichen Vorteil gegenüber den bisher bekannten Verfahren bietet. Ferner ist der Energieeinsatz verglichen mit den bekannten Verfahren, insbesondere dem sehr energieintensiven, zuvor beschriebenen Extrudieren von Polymergranulaten und Mahlen der Polymergranulate zu Tonerpartikeln, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren deutlich geringer, wodurch dessen hohe Wirtschaftlichkeit vor allem bei der großindustriellen Herstellung von Tonerpulver einen weiteren wesentlichen Vorteil bietet.

Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung eine Anlage gemäß Anspruch 20 zur Herstellung von Tonerpulver, bei dem die einzelnen Tonerpartikel des Tonerpulvers aus in mindestens einem Polymer eingebundenen Pigmenten gebildet sind. Die erfindungsgemäße Anlage weist hierzu einen Vorratsbehälter für eine Dispersion aus Farbmitteln, insbesondere Pigmenten, in einer flüssigen Phase von Monomeren und/oder Oligomeren, welche als Ausgangsstoffe für das Polymer der Tonerpartikel dienen, einen mit dem Vorratsbehälter verbundenen Tröpfchenerzeuger mit einer Vielzahl von Düsen zum Erzeugen feinsten Dispersionströpfchen weitgehend definierter Tröpfchen-

größe sowie eine Bestrahlungseinrichtung auf, welche zum Bestrahlen der vom Tröpfchenerzeuger erzeugten Dispersionströpfchen mit elektromagnetischen Wellen oder Elektronen, vorzugsweise zum Bestrahlen mit UV-Licht oder Elektronenstrahlen, dient.

5

Bei einer besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anlage ist jeder Düse des Tröpfchenerzeugers ein piezoelektrischer oder ein thermoelektrischer Wandler zugeordnet, mit dem in einem der jeweiligen Düse zugeordneten Düsenkanal ein Druckimpuls durch Kontraktion oder Erwärmen erzeugt wird, durch welchen ein Tröpfchen definierter Größe aus der Düse ausgestoßen wird. Zum Ansteuern der Wandler sind diese, um eine gleichmäßige Tröpfchenbildung zu gewährleisten, zumindest gruppenweise zusammengefasst, mit einer elektrischen Steuerung verbunden. Mit Hilfe der Steuerung werden Spannungsimpulse zum Betätigen der Wandler erzeugt, wobei durch Veränderung der Spannungsamplitude die Tröpfchengröße definiert eingestellt und durch Ändern der Impulsanzahl pro Zeiteinheit die Tröpfchenanzahl pro Zeiteinheit vorgegeben werden kann. Als besonders vorteilhaft zur Tröpfchenerzeugung hat sich die Verwendung eines herkömmlichen Inkjet-Druckkopfes als Tröpfchenerzeuger gezeigt. Derartige Inkjet-Druckköpfe zeichnen sich durch eine sehr hohe Lebensdauer und eine sehr hohe Wiederholgenauigkeit aus. Ferner kann die Tröpfchengröße sehr genau eingestellt werden.

20

Des Weiteren ist es von Vorteil, in die Anlage eine Mischeinrichtung zum Dispergieren der Pigmente in der flüssigen Phase auf Basis von Monomeren und/Oder Oligomeren zu integrieren. Diese Mischeinrichtung kann entweder als separate Einheit vorgesehen sein, in der getrennt von der Tröpfchenerzeugung die Dispersion gemischt wird. Oder die Mischeinrichtung ist mit dem Vorratsbehälter des Tröpfchenerzeugers verbunden. Hierbei ist es auch denkbar, dass mehrere Vorratsbehälter von mehreren Tröpfchenerzeugern gleichzeitig von einer gemeinsamen Mischeinrichtung versorgt werden.

25

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anlage werden die Tröpfchen auf ein sich vorzugsweise mit großer Geschwindigkeit an den Düsen vorbeibewegendes Förderband aufgespritzt. Die Verwendung eines Förderbandes hat den Vorteil, dass das Polymerisieren der Monomeren und/oder Oligomeren in

30

den Tröpfchen zeitlich entkoppelt vom Ausstoßen aus den Düsen erfolgen kann, in dem die am Förderband anhaftenden Tröpfchen vom Standort des Tröpfchenerzeugers wegtransportiert werden. Bei dieser Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anlage ist es ferner von Vorteil, die Bestrahlungseinrichtung entlang der Förderstrecke des Förderbandes anzuordnen und die auf dem Förderband aufliegenden Dispersions-  
5 tröpfchen mit elektromagnetischen Wellen oder Elektronen zu bestrahlen. Auf diese Weise kann der Polymerisationsvorgang in den einzelnen Tröpfchen besonders genau eingestellt und vorgegeben werden, so dass die die späteren Tonerpartikel bildenden Tröpfchen besonders gleichmäßig und einheitlich polymerisieren.

Alternativ wird vorgeschlagen, die Bestrahlungseinrichtung dem Tröpfchenerzeuger unmittelbar nachgeordnet anzuordnen, so dass die Dispersionströpfchen bereits beim Austreten aus dem Tröpfchenerzeuger bestrahlt und zur Polymerisation angeregt werden können. Anstelle der Verwendung eines Förderbandes ist es auch möglich, die  
15 Tröpfchen in einen geschlossenen Bestrahlungsraum auszustoßen, in den die Bestrahlungseinrichtung einstrahlt. Dies ist beispielsweise dann von Vorteil, wenn der Herstellungsvorgang nach außen abgekapselt werden soll.

Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft der Erfindung gemäß Anspruch 29 Tonerpulver mit Tonerpartikeln, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden  
20 sind.

Nachfolgend wird die Erfindung gemäß Variante A unter Bezugnahme auf die beigefügten Figuren im Detail beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Anlage zur Herstellung von Tonerpulver,

Fig. 2 eine schematische Schnittansicht durch einen Düsenkörper eines in der Anlage verwendeten Inkjet-Druckkopfes,

Fig. 3 eine schematische Schnittansicht des Düsenkörpers unmittelbar vor dem Ausstoßen des Dispersionströpfchens, und

Fig. 4 eine schematische Schnittansicht des Düsenkörpers beim Ausstoßen eines Dispersionströpfchens und

5 Fig. 5 eine schematische Darstellung einer abgewandelten Ausführungsform der in Fig. 1 dargestellten erfindungsgemäßen Anlage zur Herstellung von Tonerpulver.

10 Fig. 1 zeigt in schematischer Darstellung eine erfindungsgemäße Anlage 10 zur Herstellung von Tonerpulver. Die Anlage 10 hat einen Vorratsbehälter 12, in welchem eine Dispersion 16 enthalten ist, die aus den die Ausgangsstoffen für die einzelnen Tonerpartikel 14, nämlich Monomeren und/oder Oligomeren, in flüssiger Phase, mit Pigmenten sowie gegebenenfalls weiteren Farbstoffen, oberflächenwirksamen Additiven, Ladungssteuerungsstoffen und ähnlichen Substanzen gebildet ist. Um eine möglichst gleichmäßige Durchmischung der entstehenden Dispersion 16 zu erreichen, werden die 15 Monomere und/oder Oligomere, die Pigmente sowie die Zusatzstoffe mit einer nicht dargestellten Mischeinrichtung miteinander vermengt.

Nahe dem Boden des Vorratsbehälters 12 der ist ein Auslass 18 vorgesehen, der über ein Leitungssystem 20 mit einem als Tröpfchenerzeuger dienenden Inkjet-Druckkopf 22 in Verbindung steht. Der Aufbau und die Funktionsweise des Inkjet-Druckkopfes 22 wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Fig. 2 bis 4 kurz erläutert. 20

Wie die Fig. 2 bis 4 zeigen, hat der Inkjet-Druckkopf 22 einen aus einem Piezomaterial gefertigten Düsenkörper 24, in dem eine Vielzahl parallel nebeneinander verlaufender 25 Düsenkanäle 26 ausgebildet ist, welche mit dem Auslass 18 des Vorratsbehälters 14 über einen nicht dargestellten Verteiler in Strömungsverbindung stehen. An der Stirnseite des Düsenkörpers 24 ist eine Düsenplatte 28 befestigt, in welcher Düsenöffnungen 30 für jeden zweiten Düsenkanal 26 vorgesehen sind. Jedem Düsenkanal 26 sind jeweils zwei vier Elektroden 32 zugeordnet. Die Elektroden 32 sind mit einer nicht dargestellten Steuerung verbunden. 30

Im Ruhezustand, wie er in Fig. 2 dargestellt ist, verlaufen die Düsenkanäle 26 parallel zueinander. Wird nun an die Elektroden 32 eines Düsenkanals 26 eine Spannung angelegt, bewirkt die Spannung eine Verformung der den Düsenkanal 26 begrenzenden

Wände 34, wie es die Fig. 3 zeigt, die zu einer Volumenvergrößerung des Düsenkanals 26 führt, so dass eine geringe Menge zusätzlicher Dispersion aus dem Auslass 20 in den Düsenkanal 26 einströmen kann. Wird die an den Elektroden 32 anliegende Spannung abgeschaltet, nehmen die Wände 34 wieder ihre ursprüngliche Ausgangslage ein, wie Fig. 4 zeigt, wodurch das Volumen des Düsenkanals 26 wieder vermindert wird. Dabei wird aus der offenen Düsenöffnung 30 ein Dispersionströpfchen 36 ausgestoßen. Durch entsprechendes Einstellen und Modulieren der Spannung an den Elektroden 32, beispielsweise Verändern der Spannungsamplitude der Spannungsimpulse oder der Impulsanzahl pro Zeiteinheit, kann auf sehr einfache und sehr exakte Weise die Tröpfchengröße des Dispersionströpfchens 36 sowie die Anzahl zu erzeugender Dispersionströpfchen 36 eingestellt und vorgegeben werden.

Wie Fig. 1 weiter zeigt, treffen die aus dem Inkjet-Druckkopf 22 austretenden Dispersionströpfchen 36 auf ein mit hoher Geschwindigkeit am Druckkopf 22 sich vorbeibewegendes Förderband 38 auf. Die Geschwindigkeit des Förderbandes 38 ist dabei so der austretenden Menge an Dispersionströpfchen 36 angepaßt, dass die Tröpfchen in einer Fläche nebeneinander und hintereinander auf der Oberfläche des Förderbandes 38 aufliegen.

In Transportrichtung T des Förderbandes 38 gesehen, dem Druckkopf 22 nachgeordnet, ist eine Bestrahlungseinrichtung 40 vorgesehen, welche die auf dem Förderband 38 aufliegenden Dispersionströpfchen 36 mit UV-Licht eines vorgegebenen, definierten Wellenlängenbereiches und einer definierten Strahlungsintensität bestrahlt. Durch das Bestrahlen der Dispersionströpfchen 36 mit UV-Licht wird zwischen den Monomeren und/oder Oligomeren in den Dispersionströpfchen 36 eine Polymerisationsreaktion ausgelöst, wobei durch den eingestellten Wellenlängenbereich und die Strahlungsintensität des UV-Lichtes der Vernetzungsgrad des ausgehärteten Polymers definiert eingestellt werden kann. Nach dem Polymerisieren bilden die ausgehärteten Dispersionströpfchen 36 die Tonerpartikel 12 des Tonerpulvers. Am Ende des Förderbandes 38 ist eine Sammeleinrichtung 42 angeordnet, welche die einzelnen Tonerpartikel 12 vom Förderband 38 aufnimmt und in einen Sammelbehälter 44 leitet.

In Fig. 5 ist eine abgewandelte Ausführungsform der in Fig. 1 dargestellten Anlage 10 gezeigt, die sich von dieser lediglich dadurch unterscheidet, dass die Bestrahlungsein-

richtung 40 dem Inkjet-Druckkopf 22 nachgeordnet ist, so dass die aus dem Inkjet-Druckkopf 22 austretenden Dispersionströpfchen 36 unmittelbar nach ihrer Erzeugung mit UV-Licht bestrahlt werden und bereits im Flug zu polymerisieren beginnen. Die im Flug polymerisierenden Dispersionströpfchen 36 fallen anschließend auf  
5 das Förderband 38 und werdendurch dieses vom Inkjet-Druckkopf 22 wegtransportiert.

Die dargestellte Anlage 10 sowie deren Abwandlung stellen nur eine mögliche Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anlage zur Herstellung von Tonerpulver dar. So ist es beispielsweise denkbar, anstelle des beschriebenen Inkjet-Druckkopfes 22 einen  
10 sogenannten Bubblejet-Druckkopf einzusetzen. Des Weiteren liegt es im Rahmen der Erfindung, die Bestrahlungseinrichtung 40 zum Bestrahlen des Förderbandes 38 mit Elektronenstrahlen auszulegen. In diesem Fall müsste der Bestrahlungsbereich nach außen hin abgekapselt sein. Ferner kann durch statisches Aufladen der Dispersionströpfchen während deren Erzeugung sowie durch Anlegen eines elektrischen Feldes im  
15 Bereich des Druckkopfes ein Schweben der Dispersionströpfchen nach dem Austreten aus dem Druckkopf erreicht werden, so dass diese im Schwebzustand bestrahlt werden können und mit der Aushärtung beginnen.

Zur Variante B gemäß der Erfindung:

20

Die vorstehend formulierte Aufgabe wird auch gelöst durch ein Verfahren bzw. eine Anlage zur Herstellung von Tonerpulver der eingangs genannten Art mit den Merkmalen der Patentansprüche 30 und 37 sowie durch Tonerpartikel gemäß Anspruch 40.

25 Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Tonerpulver, dessen einzelne Tonerpartikel mindestens ein Farbmittel, insbesondere mindestens ein Pigment, enthalten, welches in mindestens einem Polymer eingebunden ist, wird als Ausgangsstoff für das Polymer eine flüssige Phase auf Basis eines Monomers und/oder Oligomers bereitgestellt, das mindestens eine Farbmittel wird in dieser flüssigen Phase dispergiert, die  
30 Dispersion auf eine Oberfläche aufgetragen, auf dieser mittels Polymerisation ausgehärtet und anschließend von der Oberfläche abgetragen.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß Variante B gehen aus den Unteransprüchen 31 bis 36 sowie der erfindungsgemäßen Anlage gemäß Variante B aus den Unteransprüchen 38 bis 39 hervor, worauf verwiesen sei.

5

Für die Herstellung des Tonerpulvers gegebenenfalls benötigte Zusatzstoffe wie Harze, Ladungssteuerungsstoffe, oberflächenwirksame Additive, Wachse, magnetische Materialien sowie weitere, die Eigenschaften steuernde Stoffe werden dabei vorzugsweise der flüssigen Phase beigemischt, vorzugsweise bevor das Farbmittel darin dispergiert wird.

10

Der Begriff Dispersion ist im vorliegenden Zusammenhang breit zu deuten. Es kann sich dabei um eine heterogene Mischung zwischen einem festen oder flüssigen Farbmittel und der flüssigen Phase handeln. Im Allgemeinen wird aber eine homogene Mischung vorliegen, bei welcher sich das Farbmittel in der flüssigen Phase löst bzw. dispergiert.

15

Da das Verfahren von einer, vorzugsweise bei Raumtemperatur, flüssigen Phase ausgeht, in welcher das mindestens eine Farbmittel dispergiert wird, entfällt die energie- und maschinenaufwendige Extrusion, die beim herkömmlichen Verfahren nach dem Stand der Technik notwendig ist. Somit kann Tonerpulver besonders kostengünstig hergestellt werden.

20

In einer bevorzugten Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die Dispersion ein Lösungsmittel, welches vorzugsweise in der Lage ist, das gebildete Polymer aufzulösen bzw. für die noch vorhandenen Monomere und/oder Oligomere ein Lösungsmittel zu sein. Das Lösungsmittel wird beim Aushärten zumindest teilweise verdampft, wodurch die Polymerisation beschleunigt wird. Das Verdampfen erfolgt vorzugsweise unter Zufuhr von Energie, insbesondere Wärmeenergie, kann aber auch von selbst stattfinden oder durch Unterdruck oder ein Gebläse beschleunigt werden. Ein Lösungsmittel begünstigt zudem eine Durchmischung der Monomere und/oder Oligomere mit dem oder den Farbmitteln und den Zusatzstoffen, so dass eine Auswahl der Ausgangsstoffe weniger kritisch ist und eine Durchmischung schneller und kostengünstiger erfolgen kann. Zur Vermeidung weitgehender Wiederholungen sei auf die vorstehenden Ausführungen zum Einsatz eines Lösungsmittels im Zusammenhang mit der Variante A verwiesen.

25

30

Im vorliegenden Zusammenhang ist zu beachten, dass das Monomer und/oder Oligomer vorteilhaft ebenfalls Lösungsmittleigenschaften aufweist, um eine Dispergierung des Farbmittels und/oder der Zusatzstoffe zu erleichtern bzw. verbessern. Unter dem Lösungsmittel ist somit ein zusätzlich zum Monomer und/oder Oligomer zugegebenes Lösungsmittel zu verstehen, welches unabhängig vom Monomer und/oder Oligomer verdampft werden kann.

In einer bevorzugten Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Dispersion mit einer Auftragungsdicke auf die Oberfläche aufgetragen, die zumindest annähernd einem Durchmesser der herzustellenden Tonerpartikel entspricht. Vorzugsweise wird dabei berücksichtigt, ob die Dispersion beim Aushärten schrumpft oder sich ausdehnt, und je nachdem mit einer Auftragungsdicke gearbeitet, die Größer bzw. kleiner ist als der Durchmesser der herzustellenden Tonerpartikel. Vorzugsweise wird die Dispersion dabei im Wesentlichen vollflächig auf die Oberfläche aufgetragen und nach dem Abtragen zerkleinert, vorzugsweise vermahlen. Unter „im Wesentlichen vollflächig“ ist im vorliegenden Zusammenhang zu verstehen, dass ein überwiegender Teil der Oberfläche, vorzugsweise mehr als 80 Prozent, mit der Dispersion bedeckt wird. Eine flächendeckende, lückenfreie Auftragung ist hingegen nicht unbedingt erforderlich. Aufgrund der Auftragungsdicke entsteht nach dem Ablösen von der Oberfläche ein flächiges Zwischenprodukt, dessen Abmessungen in einer Richtung bereits denen der herzustellenden Tonerpartikel entsprechen. Dieses flächige Zwischenprodukt wird in einem weiteren Verfahrensschritt zerkleinert, um Tonerpartikel mit dem gewünschten Durchmesser zu erhalten. Dies geschieht vorzugsweise durch Vermahlen. Aufgrund der bereits korrekten Abmessungen in einer Richtung kann die Zerkleinerung unter weitaus geringerem Energieeinsatz und Maschinenverschleiß erfolgen, als dies bei einer vollständigen Zerkleinerung eines voluminösen Zwischenproduktes der Fall wäre, wie es bei einem herkömmlichen Verfahren anfällt.

In einer besonders bevorzugten Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Dispersion in Form von isolierten Tröpfchen auf die Oberfläche aufgetragen. Dabei wird ein mittlerer Tröpfchendurchmesser so gewählt, dass er zumindest näherungsweise einem Partikeldurchmesser der herzustellenden Tonerpartikel entspricht. Vorzugsweise wird auch hier berücksichtigt, ob die Dispersion beim Aushärten

schrumpft oder sich ausdehnt, und je nachdem mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser gearbeitet, der Größer bzw. kleiner ist als der Durchmesser der herzustellenden Tonerpartikel, so dass vorzugsweise nach dem Aushärten die Tonerpartikel in der gewünschten Größe entstehen. Bei dieser Vorgehensweise entfällt die  
5 Notwendigkeit des Mahlprozesses vollständig, so dass das Tonerpulver besonders effizient und kostengünstig hergestellt werden kann.

Dabei ist es zur Erzeugung möglichst gleichmäßiger, feinsten Tröpfchen mit definierter Tröpfchengröße in kurzer Zeit besonders vorteilhaft, einen Tröpfchenerzeuger zu ver-  
10 wenden, der zum Erzeugen der Dispersionströpfchen eine Vielzahl von Düsen aufweist, denen nach dem Prinzip eines Tintenstrahl-Druckkopfes jeweils ein piezoelektrischer oder thermoelektrischer Wandler zugeordnet ist. So wird beim Piezo-Tintenstrahl-Verfahren mit Hilfe des piezoelektrischen Wandlers der Düsenkanal der jeweiligen Düse kurzzeitig so stark kontrahiert, dass ein Dispersionströpfchen aus der Düse ausgesto-  
15 ßen wird. Beim sogenannten Bubble-Tintenstrahl-Verfahren wird mit Hilfe des thermoelektrischen Wandlers die in einem der jeweiligen Düse zugeordneten Düsenkanal enthaltene Dispersion soweit erwärmt, dass schlagartig eine Gasblase in der Dispersion entsteht, welche zu einem Ausstoßen eines Dispersionströpfchens aus der Düse führt.

Derartige thermoelektrische oder piezoelektrische Wandler, die beispielsweise bei Tintenstrahl-Druckern Verwendung finden, zeichnen sich durch eine äußerst präzise Einstellung der Tröpfchengröße mit sehr hoher Wiederholgenauigkeit aus, so dass über eine langen Zeitraum feinste Tröpfchen definierter Tröpfchengröße aus dem Tröpfchenerzeuger ausgestoßen werden können. Zum Einstellen der Dispersionsmenge pro  
25 zu erzeugendem Tröpfchen werden diese Wandler elektrisch angesteuert, um die Tröpfchen auszustoßen, während die Dispersion den Düsen aus einem Dispersionsreservoir zugeführt wird. Zur Vermeidung weitgehender Wiederholungen wird auf die vorstehenden Ausführungen zum thermoelektrischen oder piezoelektrischen Wandler im Zusammenhang mit der Beschreibung der Variante A verwiesen.

30

Es hat sich gezeigt, dass sich als Tröpfchenerzeuger besonders gut ein Piezo-Tintenstrahl-Druckkopf eignet, welcher beispielsweise zur Herstellung großflächiger Ausdrücke zum Einsatz kommt. Der Piezo-Tintenstrahl-Druckkopf ist hierzu in einer Halterung fest eingebaut, mit einem Dispersionsreservoir verbunden und spritzt die

Tröpfchen auf die Oberfläche, beispielsweise die Oberfläche eines Förderbands, auf. Die Tröpfchengröße der ausgestoßenen feinsten Tröpfchen wird vorzugsweise einen elektrischen Spannungsverlauf am Wandler gesteuert. Der Tröpfchenausstoß des Tröpfchenerzeugers pro Sekunde und Düse liegt in einem Bereich von 1  
5 000 bis 50 000 Hz, damit eine ausreichende Menge an Tröpfchen erzeugt werden kann.

Um eine Agglomeration der erzeugten Tröpfchen zu verhindern, wird bei einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgeschlagen, die ausgestoßenen feinsten Tröpfchen elektrostatisch aufzuladen, so dass sie sich gegenseitig durch ihre Ladungen abstoßen. Die elektrostatische Aufladung erfolgt vorzugsweise durch Anlegen eines elektrischen Feldes an der Austrittsöffnung des Tröpfchenerzeugers, durch das die Tröpfchen beim Ausstoßen hindurchfliegen. Ferner können die Tröpfchen auch unmittelbar bei ihrer Erzeugung elektrostatisch aufgeladen werden. Auch hierzu wird auf die vorstehenden Ausführungen zur Variante A verwiesen.  
15

Des Weiteren wird vorgeschlagen, die Oberfläche im Falle elektrostatisch geladener Tonerpartikel bzw. elektrostatisch geladener Tröpfchen diesen gegenüber gegenpolig aufzuladen. Durch das Aufladen des Förderbandes wird erreicht, dass sich die ausgestoßenen Tröpfchen auf der Oberfläche gleichmäßig niederschlagen. Durch Umkehrung der Ladungspolung der Oberfläche oder durch Vorbeiführen der Oberfläche an einem stärker geladenen Sammler, beispielsweise einer geladenen Trommel, ist es ferner möglich, die an der Oberfläche anhaftenden Tonerpartikel nach dem Verfestigen von der Oberfläche zu lösen und der weiteren Verarbeitung zuzuführen.  
20

Die Tröpfchengröße der aus dem Tröpfchenerzeuger ausgestoßenen feinsten Tröpfchen wird so eingestellt, dass die Teilchengröße der erhaltenen Tonerpartikel zwischen etwa 2 und 9  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen etwa 4 und 7  $\mu\text{m}$ , liegt. Wie es sich gezeigt hat, ist es durch die zuvor beschrieben exakte Einstellung der Tröpfchengröße möglich, die Partikelgröße der fertigen Tonerpartikel so einzustellen, dass die Herstellung von Tonerpulver mit Tonerpartikeln möglich ist, bei dem nahezu alle Tonerpartikel zumindest annähernd die gleiche Partikelgröße aufweisen. Hierdurch kann nicht nur das bei den bekannten Verfahren bisher notwendige Klassieren der Tonerpartikel entfallen. Darüber hinaus geht die Ausschussmenge an Tonerpartikeln mit zu geringer oder zu  
25 30

großer Partikelgröße gegen Null, wodurch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren einen weitreichenden wirtschaftlichen Vorteil gegenüber den bisher bekannten Verfahren bietet. Ferner ist der Energieeinsatz verglichen mit den bekannten Verfahren, insbesondere dem sehr energieintensiven, zuvor beschriebenen Extrudieren von Polymergranulaten und Mahlen der Polymergranulate zu Tonerpartikeln, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren deutlich geringer, wodurch dessen hohe Wirtschaftlichkeit vor allem bei der großindustriellen Herstellung von Tonerpulver einen weiteren wesentlichen Vorteil bietet.

Ein weiterer wesentlicher Gedanke der Erfindung gemäß Variante B beruht darauf, eine gezielte und definierte Polymerisationsreaktion der Monomeren und/oder Oligomeren in der auf die Oberfläche aufgetragenen Dispersion durch Energiezufuhr, vorzugsweise durch Bestrahlen mit elektromagnetischen Wellen, wie UV-Strahlen, oder Elektronen zu bewirken. Bei geeigneter Wahl der Monomeren und/oder Oligomeren kann so erreicht werden, dass diese einerseits beim Vermengen mit den Pigmenten und den Zusatzstoffen noch nicht oder allenfalls geringfügig mit einer Vernetzung untereinander beginnen, während andererseits unmittelbar nach dem Aufbringen der Dispersion auf die Oberfläche zwischen den Monomeren bzw. Oligomeren, ausgelöst durch das Bestrahlen, definierte Polymerisationsreaktionen ausgelöst werden.

In Verbindung mit einer Bestrahlung mit UV-Strahlen eignen sich dabei besonders gut Monomere und/oder Oligomere, wie sie in an sich bekannten UV-härtenden Lacken verwendet werden.

Das Verfahren gemäß Variante B hat bezüglich der wesentlichen Merkmale eine weitgehende Übereinstimmung mit der Erfindung gemäß Variante A. Um hier eine unangemessene Wiederholung zu vermeiden, sei bezüglich der wesentlichen gemeinsamen Größen, vom Fachmann ohne Weiteres erkennbar, auf die vorausgehenden Darstellungen zur Variante A verwiesen, insbesondere dort zu sämtlichen Ausführungen zur Tröpfchengröße der feinsten Tröpfchen, zur Polymerisation, einschließlich aller detaillierten Einzelheiten, zu den Zusatzstoffen bei der Polymerisation, wie Ladungssteuermitteln und dergleichen, zur Art der Farbmittel in Form der Farbstoffe und Pigmente, zu allen Einzelheiten der herangezogenen Dispersion, so zur Einstellung der geeigneten Viskosität, zu den Vorteilen, die sich durch die Verfahrensweise gemäß Va-

riante A einstellen, so z.B. die Wiederholungsgenauigkeit, zu der Art der Bestrahlung, einschließlich der besonderen Ausführungen zu der Bestrahlungsstärke, zu den Molekulargewichten des erhaltenen Polymerisats, wobei sämtliche Einzelheiten des jeweiligen Abschnitts, in dem das angesprochene Merkmal erläutert wird, nach  
5 fachmännischem Verständnis gleichermaßen gelten sollen. Mit anderen Worten sollen nur dann die Merkmale und Maßnahmen, die im Zusammenhang mit der Variante A vorstehend beschrieben wurden, für die Variante B nicht gelten, wenn sie ersichtlich von deren Kerngedanken abweichen.

10 Schließlich ist Lösungsbestandteil der obigen Aufgabe eine Anlage zur Herstellung von Tonerpulver, bei dem die einzelnen Tonerpartikel des Tonerpulvers in mindestens einem Polymer eingebundene Farbmittel, insbesondere Pigmente, enthalten, wobei diese Anlage gekennzeichnet ist durch einen Vorratsbehälter für eine Dispersion aus Farbmit-  
15 teln in einer flüssigen Phase auf Basis von Monomeren und/oder Oligomeren, die als Ausgangsstoffe für das Polymer der Tonerpartikel dienen, einem mit dem Vorratsbehälter verbundenen Tröpfchenerzeuger mit einer Vielzahl von Düsen zum Erzeugen feins-  
ter Dispersionströpfchen definierter Tröpfchengröße und einer Bestrahlungseinrichtung zum Bestrahlen der vom Tröpfchenerzeuger erzeugten Dispersionströpfchen mit elekt-  
romagnetischen Wellen oder Elektronen.

20

Auch hier entsprechen die relevanten Merkmale, die sich aus dieser Lehre ergeben, weitgehenden denjenigen, die vorausgehend im Zusammenhang mit der Variante A erläutert wurden. Der Fachmann wird erkennen, welche Merkmale bzw. Maßnahmen sich hier nicht verwirklichen lassen.

25

Wird die Dispersion in Form von isolierten Tröpfchen auf die Oberfläche aufgebracht, und werden für die Erzeugung der Tröpfchen bereits Oligomere gemäß der Lehre der Erfindung eingesetzt, dann ist darauf zu achten, dass (bei erhöhter Temperatur) der Polymerisationsgrad nicht zu hoch ist. Ein zu hoher Polymerisationsgrad führt dazu,  
30 dass sich eine zu hohe Viskosität innerhalb der erzeugten Tröpfchen einstellt, die einen nachteiligen Einfluss auf Tröpfchengröße und damit auch auf die Größe der Tonerteilchen und zudem auf deren Gestalt hat. Eine hohe Viskosität führt gelegentlich dazu, dass die Tonerteilchen nicht die wünschenswerte Kugelform aufweisen.

Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung eine Anlage zur Herstellung von Tonerpulver, bei dem die einzelnen Tonerpartikel des Tonerpulvers aus in mindestens einem Polymer eingebundenen Pigmenten gebildet sind. Die erfindungsgemäße Anlage weist hierzu einen Vorratsbehälter für eine Dispersion aus Farbmitteln, insbesondere Pigmenten, in einer flüssigen Phase auf Basis von Monomeren und/oder Oligomeren, welche als Ausgangsstoffe für das Polymer der Tonerpartikel dienen; eine Oberfläche, auf welche die Dispersion zum Aufhärten aufgebracht werden kann; Mittel zum Aufbringen der Dispersion auf die Oberfläche, welche mit dem Vorratsbehälter verbunden sind und Mittel zum Abtragen der ausgehärteten Dispersion von der Oberfläche auf. Eine derartige Anlage ermögliche eine besonders effiziente und kostengünstige Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Diese und weitere Aufgaben, Vorteile und Merkmale der Erfindung gemäß Variante B werden aus der nachfolgenden, detaillierten Beschreibung eines bevorzugten Ausführungsbeispiels der Erfindung in Verbindung mit den Figuren offensichtlich.

Nachfolgend wird die Erfindung gemäß Variante B unter Bezugnahme auf die beigefügten Figuren im Detail beschreiben. Es zeigen:

20

Fig. 6 eine erfindungsgemäße Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens,

25

Fig. 7 eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anlage,

Fig. 8 eine weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anlage.

30

Die in der Zeichnung verwendeten Bezugszeichen und deren Bedeutung sind in der Bezugszeichenliste zusammengefasst. Grundsätzlich sind gleiche Teile mit gleichen Bezugszeichen versehen.

Fig. 6 zeigt eine erfindungsgemäße Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Ein Vorratsbehälter 1 enthält eine aus Ausgangsstoffen für eine Herstellung von Tonerpartikeln, nämlich aus Monomeren und/oder Oligomeren in flüssiger Phase, Pigmenten sowie gegebenenfalls Lösungsmitteln, weiteren Farbstoffen, oberflächenwirksamen Additiven, Ladungssteuerungsmitteln und ähnlichen Substanzen gebildete Dispersion. Um eine möglichst gleichmäßige Durchmischung der entstehenden Dispersion zu erreichen, wurden die Monomere und/oder Oligomere, die Pigmente sowie die weiteren Bestandteile mit einer nicht dargestellten Mischeinrichtung miteinander vermengt.

Nahe dem Boden des Vorratsbehälters 1 ist ein Anschluss für ein Leitungssystem vorgesehen, über welches die Dispersion 21 auf eine Oberfläche 31 einer rotierenden Trommel 3 aufgebracht wird. Mittels einer radial zur Trommel verstellbaren Walze 4 kann eine Dicke der aufgetragenen Dispersionsschicht auf einen gewünschten Wert eingestellt werden.

Eine Energiezuführungsvorrichtung 5 dient dazu, der Dispersionsschicht Energie zuzuführen. Dabei kann es sich beispielsweise um ein Warmluftgebläse oder eine optische Heizung handeln, die Energie in Form elektromagnetischer Wellen zuführt. Enthält die Dispersion 21 ein Lösungsmittel, ist es sinnvoll, wenn die Energiezuführungsvorrichtung 5 die Energie in erster Linie in Form von Wärme zuführen kann. Enthält die Dispersion 21 solche Monomere und/oder Oligomere, bei welchen durch Bestrahlen eine Polymerisationsreaktion ausgelöst werden kann, wird vorzugsweise eine Energiezuführungsvorrichtung 5 eingesetzt, welche die Energie in erster Linie in Form elektromagnetischer Wellen, insbesondere im UV-Bereich zuführen kann.

Eine Rotationsgeschwindigkeit der Trommel 3 und die Heizvorrichtung 5 sind vorzugsweise so auf einander und auf ein Polymerisationsverhalten der Dispersion 21 abgestimmt, dass die Dispersionsschicht nach Passieren eines von der Heizvorrichtung 5 erfassten Bereichs der Oberfläche 31 vollständig ausgehärtet ist.

Ein Schaber 4 schabt schließlich die ausgehärtete Dispersionsschicht von der Oberfläche 31 ab. Aus dem Abschaben resultierende Bruchstücke werden in einem Auffangbehälter 6 gesammelt. Anschließend werden die Bruchstücke in einem nicht gezeigten Mahlwerk vermahlen.

Fig. 7 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anlage. Bei dieser Ausführungsform ist ein Tintenstrahldruckkopf 6 zum Aufsprühen der Dispersion 21 in Form von isolierten Tröpfchen 23 auf die Oberfläche 31 der Trommel 3 vorgesehen.

5 Durch geeignete Ansteuerung des Tintenstrahldruckkopfes 5 können so Tonerpartikel direkt in der gewünschten Größe hergestellt werden. Die Notwendigkeit eines Mahlprozesses entfällt somit. Ansonsten funktioniert die Anlage gleich wie die oben beschriebene Anlage aus Fig. 6.

10 Fig. 8 zeigt eine weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anlage. Bei dieser Ausführungsform erfolgt die Energiezufuhr mittels einer Kombination aus einem Heißluftgebläse 51 und einer UV-Lampe 52. Diese Ausführungsform ist besonders vorteilhaft, wenn Tonerpulver aus einer Dispersion 23 hergestellt werden soll, die sowohl ein Lösungsmittel enthält als auch Monomere und/oder Oligomere, bei welchen  
15 durch Bestrahlen eine Polymerisationsreaktion ausgelöst werden kann.

In sämtlichen beschriebenen Ausführungsformen kann anstelle einer rotierenden Trommel 3 vorteilhaft auch ein Förderband verwendet werden, auf dessen Oberfläche die Dispersion 21 aufgebracht wird. Die Oberfläche von Trommel 3 oder Förderband  
20 kann dabei vorteilhaft auch von Innen beheizt sein, entweder anstelle oder zusätzlich zu einer Energiezufuhr durch die Heizvorrichtung 5. Vorzugsweise ist die Oberfläche so beschaffen, dass die ausgehärtete Dispersion an dieser möglichst wenig haftet. Dadurch kann ausgehärtete Dispersion leichter abgeschabt werden oder löst sich gegebenenfalls unter Schwerkrafteinwirkung alleine von der Oberfläche ab, oder kann vorteilhaft  
25 haft auch abgesaugt werden. Eine entsprechende Oberfläche lässt sich vorteilhaft durch Beschichtung der Trommel 3 oder des Förderbands, beispielsweise mit Teflon oder Silikon, schaffen.

Bezugszeichenliste zur Variante A gemäß der Erfindung:

10	Anlage	30	Düsenöffnungen
12	Tönerpartikel	32	Elektroden
5	14 MischeinrichtungVorratsbehälter	34	Wände
16	Dispersion	36	Dispersionströpfchen
18	RöhreinrichtungAuslaß	38	Förderband
20	Auslassleitung	40	Bestrahlungseinrichtung
22	Inkjet-Druckkopf	42	Sammeleinrichtung
10	24 Düsenkörper	44	Sammelbehälter
26	Düsenkanäle	T	Transportrichtung
28	Düsenplatte		

\* \* \*

15

Bezugszeichenliste zur Variante B gemäß der Erfindung:

1	Vorratsbehälter	51	Heißluftgebläse
21, 22	Dispersion	52	UV-Lampe
20	3 Trommel	6	Auffangbehälter
31	Oberfläche	7	Tintenstrahldruckkopf
4	Walze	8	Schaber
5	Energiezuführungsvorrichtung		

25

\* \* \*

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Tonerpulver, bei dem die einzelnen Tonerpartikel  
5 (12) des Tonerpulvers in mindestens einem Polymer eingebundene Farbmittel, insbesondere Pigmente, enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsstoff für das Polymer eine flüssige Phase auf Basis eines Monomers und/oder Oligomers bereitgestellt wird, die Pigmente in dieser flüssigen Phase dispergiert werden, aus der Dispersion feinste Tröpfchen (36) mit insbesondere vorgegebener Tröpfchengröße erzeugt  
10 werden und durch Bestrahlen der Tröpfchen (36) mit elektromagnetischen Wellen oder Elektronen in den einzelnen Tröpfchen (36) eine Polymerisationsreaktion der Monomeren und/oder Oligomeren zur Bildung des Polymers bewirkt wird, wobei die polymerisierten Tröpfchen (36) die Tonerpartikel (12) des Tonerpulvers bilden.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsstoff für das Polymer Monomere oder Oligomere auf Acrylat-, Methacrylat- und/oder Styrol-Basis und/oder auf Basis von Polyester bildenden Monomeren und/oder Oligomeren verwendet werden.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der flüssigen Phase Ladungssteuerungsstoffe beigemengt werden.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der flüssigen Phase oberflächenwirksame Additive, Wachse und/oder  
25 Magnetit beigemengt werden.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der flüssigen Phase Farbstoffe beigemengt werden.
- 30 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Tröpfchen (36) durch Düsen (30) ausgestoßen werden; welche nach dem Prinzip eines Inkjets, insbesondere mit Hilfe von piezoelektrischen Wandlern (26, 32) oder thermoelektrischen Wandlern, Tröpfchen (36) einer definierten Tröpfchengröße erzeugen.

**7.** Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass zum Erzeugen der Tröpfchen (36) ein Piezo-Inkjet-Druckkopf (22) verwendet wird.

5 **8.** Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Tröpfchengröße der Tröpfchen (36) durch Modulation der Stromversorgung der piezoelektrischen Wandler (26, 32) oder der thermoelektrischen Wandler gesteuert wird.

**9.** Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Tröpfchenausstoß pro Sekunde und Düse (30) auf einen Bereich von  
10 1 000 bis 50 000 Hz eingestellt wird.

**10.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Tröpfchen (36) zum Bewirken der Polymerisationsreaktion in  
15 den Tröpfchen (36) mit UV-Strahlen oder mit Elektronenstrahlen bestrahlt werden.

**11.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Tröpfchen (36) zur Verhinderung von Agglomerationen elektrostatisch aufgeladen werden.  
20

**12.** Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrostatische Aufladung während des Erzeugens der Tröpfchen (36) oder unmittelbar nach dem Erzeugen der Tröpfchen (36) durch Anlegen eines elektrischen Feldes hervorgerufen wird.  
25

**13.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Tröpfchen (36), die teilweise verfestigten Tonerpartikel oder die festen Tonerpartikel (12) auf ein sich mit hoher Geschwindigkeit bewegendes Förderband (38) gelenkt werden, auf welchem sich die Polymerisationsreaktion vollzieht,  
30 fortgeführt bzw. abgeschlossen wird.

**14.** Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die an dem Förderband (28) haftenden Tröpfchen (36) mit den elektromagnetischen Wellen bestrahlt werden.

**15.** Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Förderband (28) im Falle elektrostatisch geladener Tröpfchen (36) diesen gegenüber gegenpolig aufgeladen wird.

5

**16.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersionströpfchen (36) während ihres Fluges ausgehärtet werden.

10 **17.** Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die aus dem Tröpfchenerzeuger austretenden Dispersionströpfchen (36) in einen Schwebzustand versetzt und in diesem Schwebzustand ausgehärtet werden.

15 **18.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Tröpfchengröße so eingestellt wird, dass die Teilchengröße der erhaltenen Tonerpartikel (12) zwischen etwa 2 und 9  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen etwa 4 und 7  $\mu\text{m}$ , liegt.

20 **19.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase der vor der Behandlung mit Strahlen anfallenden Tröpfchen auf eine Viskosität von etwa 1 bis 50 mPa s, insbesondere von 1 bis 15 mPas, eingestellt wird.

25 **20.** Anlage zur Herstellung von Tonerpulver, bei dem die einzelnen Tonerpartikel des Tonerpulvers in mindestens einem Polymer eingebundene Pigmente enthalten sind, gekennzeichnet durch einen Vorratsbehälter für eine Dispersion aus Pigmenten in einer flüssigen Phase auf Basis von Monomeren und/oder Oligomeren, die als Ausgangsstoffe für das Polymer der Tonerpartikel dienen,  
einen mit dem Vorratsbehälter (14) verbundenen Tröpfchenerzeuger (22) mit einer  
30 Vielzahl von Düsen (30) zum Erzeugen feinsten Dispersionströpfchen (36) definierter Tröpfchengröße und  
eine Bestrahlungseinrichtung (40) zum Bestrahlen der vom Tröpfchenerzeuger (22) erzeugten Dispersionströpfchen (36) mit elektromagnetischen Wellen oder Elektronen.

**21.** Anlage nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestrahlungseinrichtung (40) die Tröpfchen (36) mit UV-Strahlen oder Elektronenstrahlen bestrahlt.

**22.** Anlage nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass jeder Düse (30) des Tröpfchenerzeugers (22) ein piezoelektrischer oder thermoelektrischer Wandler (26, 32) zugeordnet ist und dass die Wandler (26, 32) der Düsen (30) zumindest gruppenweise zusammengefasst mit einer elektrischen Steuerung zum Betreiben der Wandler (26, 32) verbunden sind.

**23.** Anlage nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Tröpfchenerzeuger ein herkömmlicher Inkjet-Druckkopf (22) ist.

**24.** Anlage nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 20 bis 23, gekennzeichnet durch eine insbesondere mit dem Vorratsbehälter (14) verbundene Mischeinrichtung zum Dispergieren der Pigmente in der flüssigen Phase auf Basis von Monomeren und/oder Oligomeren.

**25.** Anlage nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Tröpfchenerzeuger (22) die Tröpfchen (36) auf ein sich mit großer Geschwindigkeit an den Düsen (30) vorbeibewegendes Förderband (38) aufspritzt.

**26.** Anlage nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestrahlungseinrichtung (40) entlang der Förderstrecke des Förderbandes (38) angeordnet ist und die auf dem Förderband (38) aufliegenden Dispersionströpfchen (36) mit elektromagnetischen Wellen bestrahlt.

**27.** Anlage nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestrahlungseinrichtung ( ) dem Tröpfchenerzeuger (22) unmittelbar nachgeordnet ist, um die erzeugten Dispersionströpfchen (36) im Flug oder im Schwebzustand zu bestrahlen.

**28.** Anlage nach mindestens einem der Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Tröpfchenerzeuger die Tröpfchen in einen abgeschlossenen Bestrahlungsraum ausstößt, in den die Bestrahlungseinrichtung einstrahlt.

**29.** Tonerpulver mit Tonerpartikeln, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19.

5 **30.** Verfahren zur Herstellung von Tonerpulver, dessen einzelne Tonerpartikel mindestens ein, in mindestens einem Polymer eingebundene Farbmittel, insbesondere Pigmente, enthalten und welches folgende Schritte umfasst:  
als Ausgangsstoff für das Polymer wird eine flüssige Phase auf Basis mindestens eines Monomers und/oder Oligomers bereitgestellt,  
10 das mindestens eine Farbmittel wird in dieser flüssigen Phase dispergiert,  
die Dispersion wird auf eine Oberfläche aufgetragen,  
die Dispersion wird auf der Oberfläche mittels Polymerisation des mindestens einen Monomers und/oder Oligomers ausgehärtet und anschließend  
von der Oberfläche abgetragen.

15 **31.** Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase mindestens ein Lösungsmittel enthält, welches beim Aushärten mindestens teilweise verdampft wird.

20 **32.** Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet dass, eine Auftragungsdicke der Dispersion in der Größenordnung eines Partikeldurchmessers des herzustellenden Tonerpulvers gewählt wird, wobei insbesondere die Auftragungsdicke kleiner als der doppelte Partikeldurchmesser ist.

25 **33.** Verfahren nach Anspruch 31 oder 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion im Wesentlichen flächendeckend auf die Oberfläche aufgetragen wird und nach dem Abtragen von der Oberfläche eine Zerkleinerung, insbesondere durch Vermahlen, erfolgt.

30 **34.** Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 30 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion im Wesentlichen in Form von isolierten Tröpfchen auf die Oberfläche aufgetragen wird, wobei ein mittlerer Tröpfchendurchmesser in der Größenordnung eines Partikeldurchmessers des herzustellenden Tonerpulvers gewählt wird, insbesondere kleiner als der doppelte Partikeldurchmesser.

**35.** Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 30 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass die isolierten Tröpfchen von Düsen ausgestoßen werden, welche nach dem Prinzip eines Tintenstrahldruckkopfes, insbesondere basierend auf piezo- oder thermoelektrischen Wandlern, funktionieren.

**36.** Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 30 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion unter Energiezufuhr, insbesondere unter Einwirkung einer Bestrahlung, ausgehärtet wird.

**37.** Anlage zur Herstellung von Tonerpulver, bei dem die einzelnen Tonerpartikel des Tonerpulvers in mindestens einem Polymer eingebundene Farbmittel, insbesondere Pigmente, enthalten, umfassend einen Vorratsbehälter (14) für eine Dispersion (21, 22) aus Farbmitteln, insbesondere Pigmenten, in einer flüssigen Phase auf Basis von Monomeren und/oder Oligomeren, die als Ausgangsstoffe für das Polymer der Tonerpartikel dienen, eine Oberfläche (31), auf welcher die Dispersion (21, 22) zum Aushärten mittels Polymerisation aufbringbar ist, mit dem Vorratsbehälter (1) verbundene Mittel (61, 62) zum Aufbringen der Dispersion (21, 22) auf die Oberfläche (31) und Mittel (8) zum Abtragen der ausgehärteten Dispersion (23, 24) von der Oberfläche (31).

**38.** Anlage nach Anspruch 37, gekennzeichnet durch Mittel (5, 51, 52) zur Beschleunigung des Aushärtens.

**39.** Anlage nach Anspruch 37 oder 38, dadurch gekennzeichnet, dass die Mittel zum Aufbringen der Dispersion auf die Oberfläche eine Vielzahl von Düsen zum Erzeugen feinsten Dispersionströpfchen, insbesondere vorgegebener Größe, umfassen.

**40.** Tonerpulver mit Tonerpartikeln, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 30 bis 36.

1/6

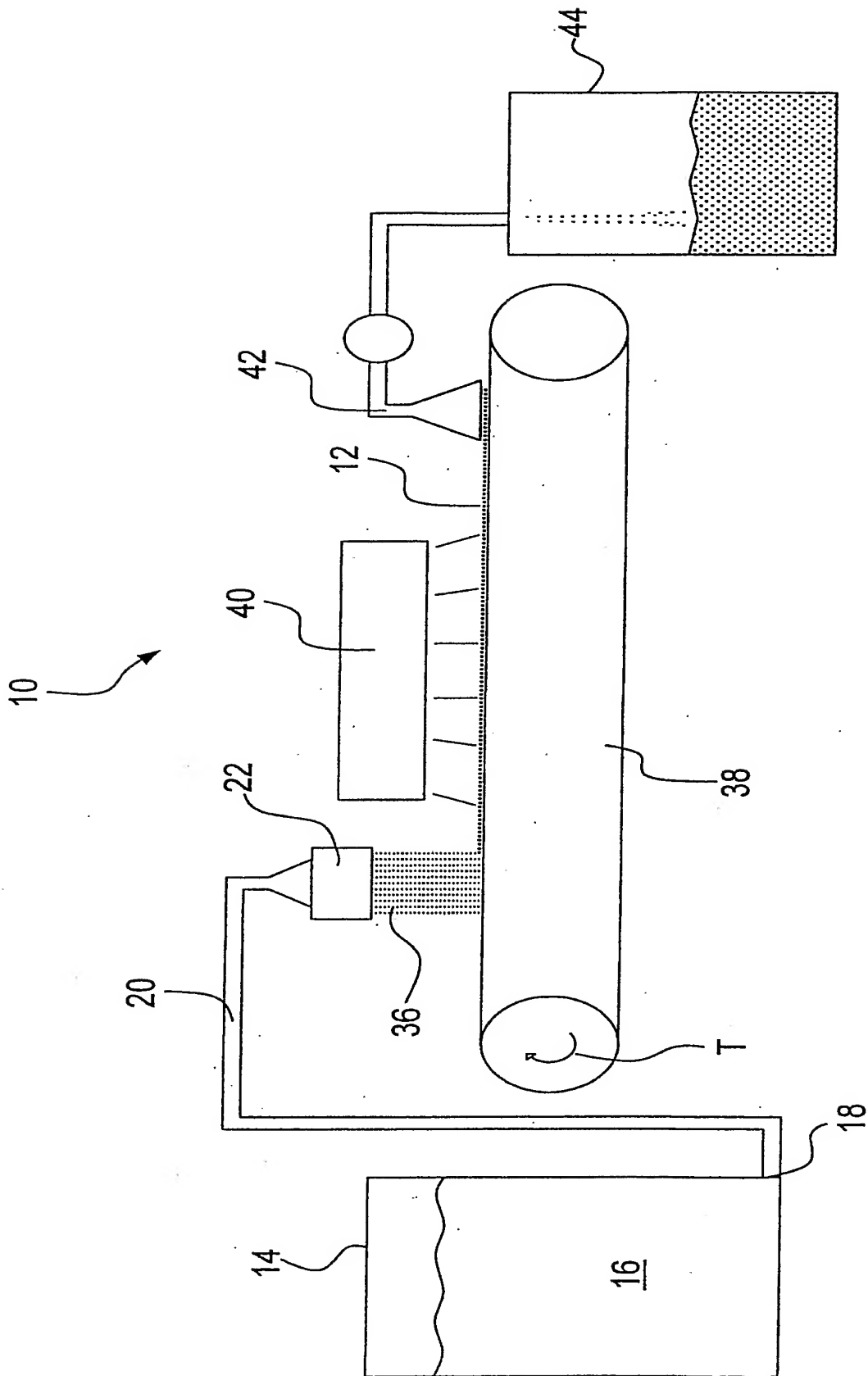


Fig. 1

2/6

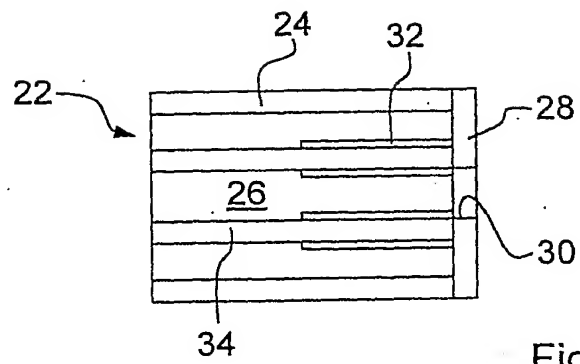


Fig. 2

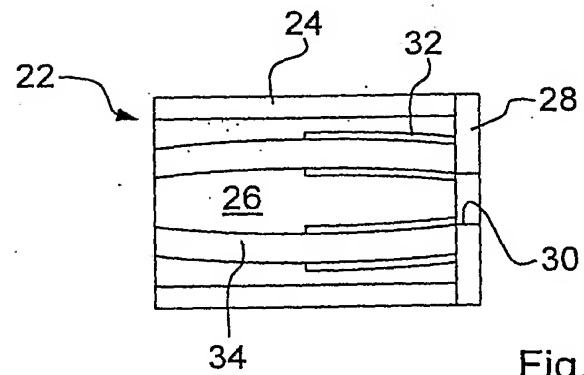


Fig. 3

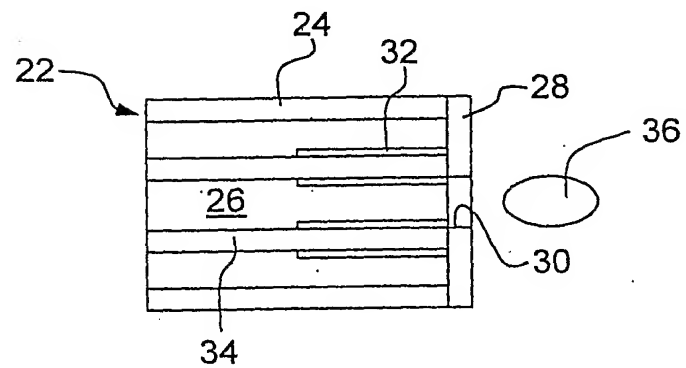


Fig. 4

3/6

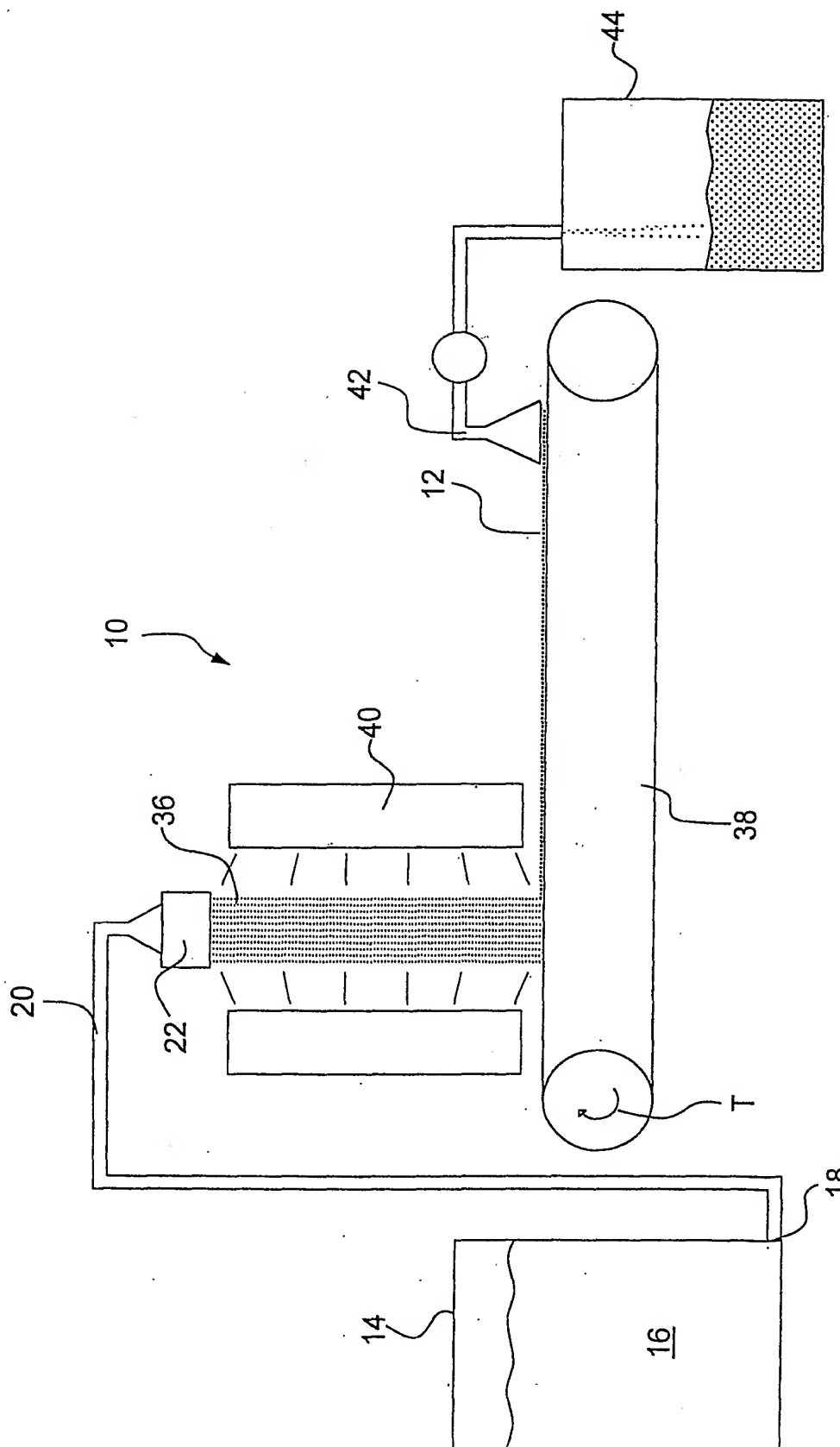


Fig. 5

4/6

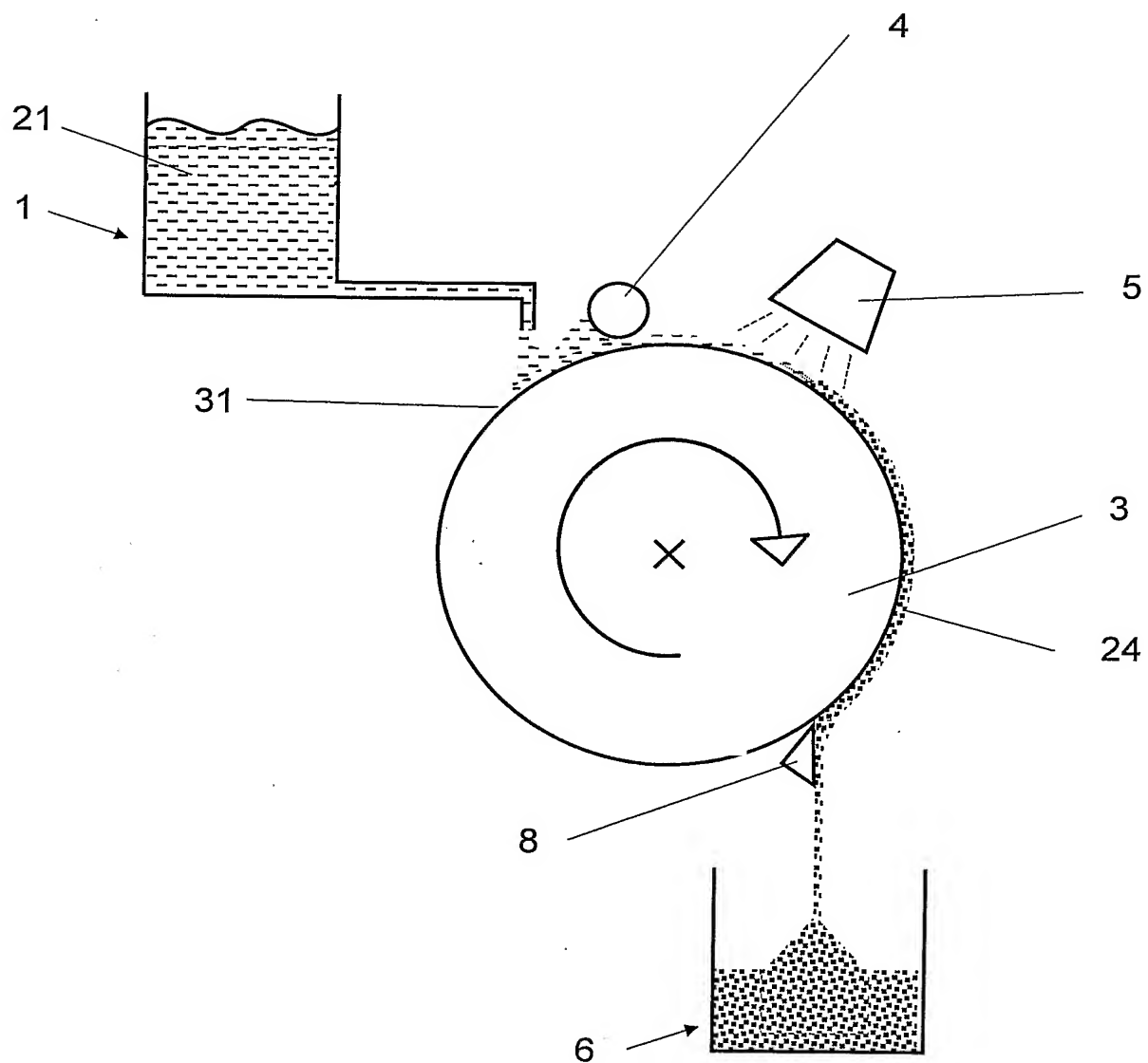


Fig. 6

5/6

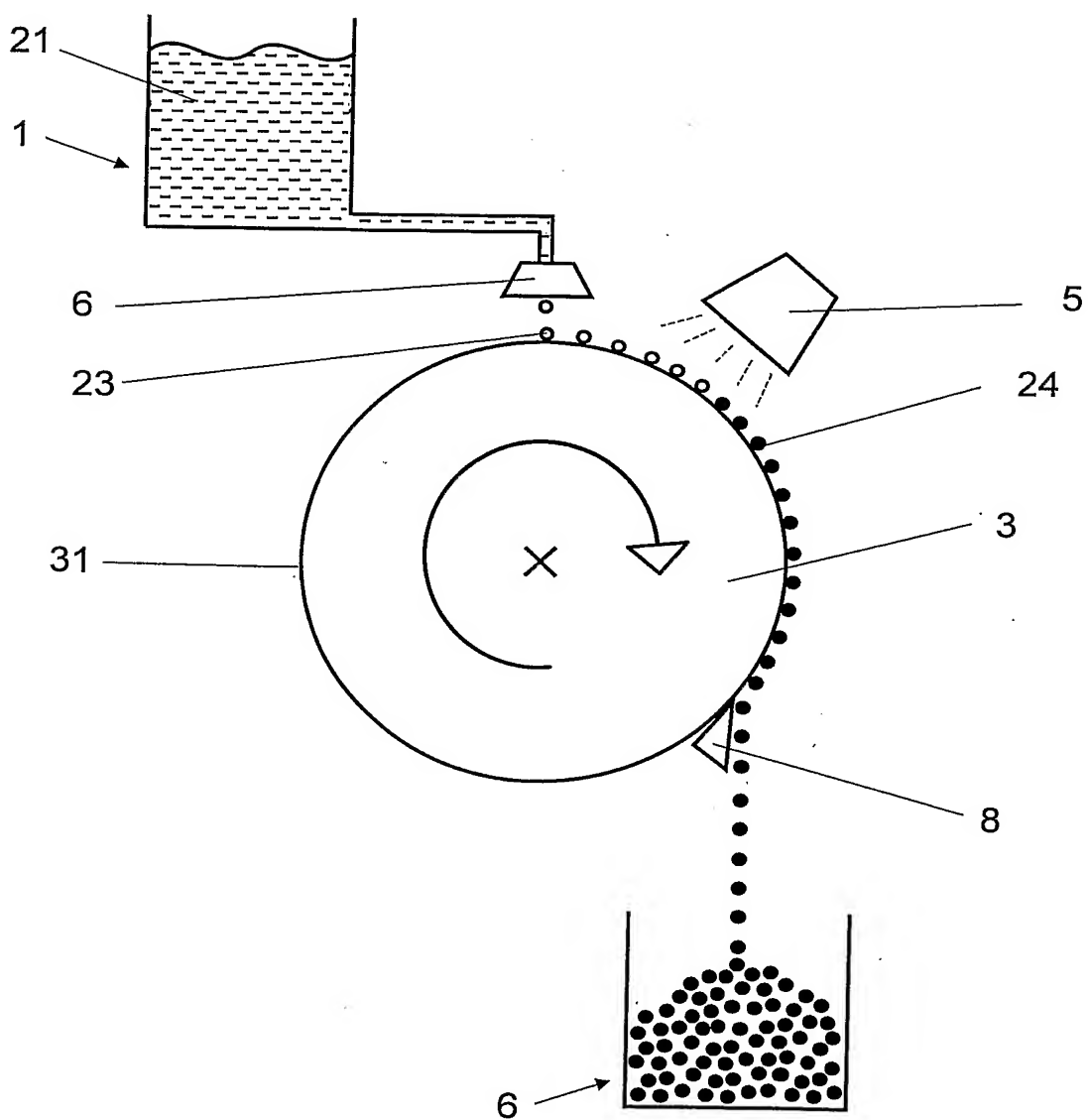


Fig. 7

6/6

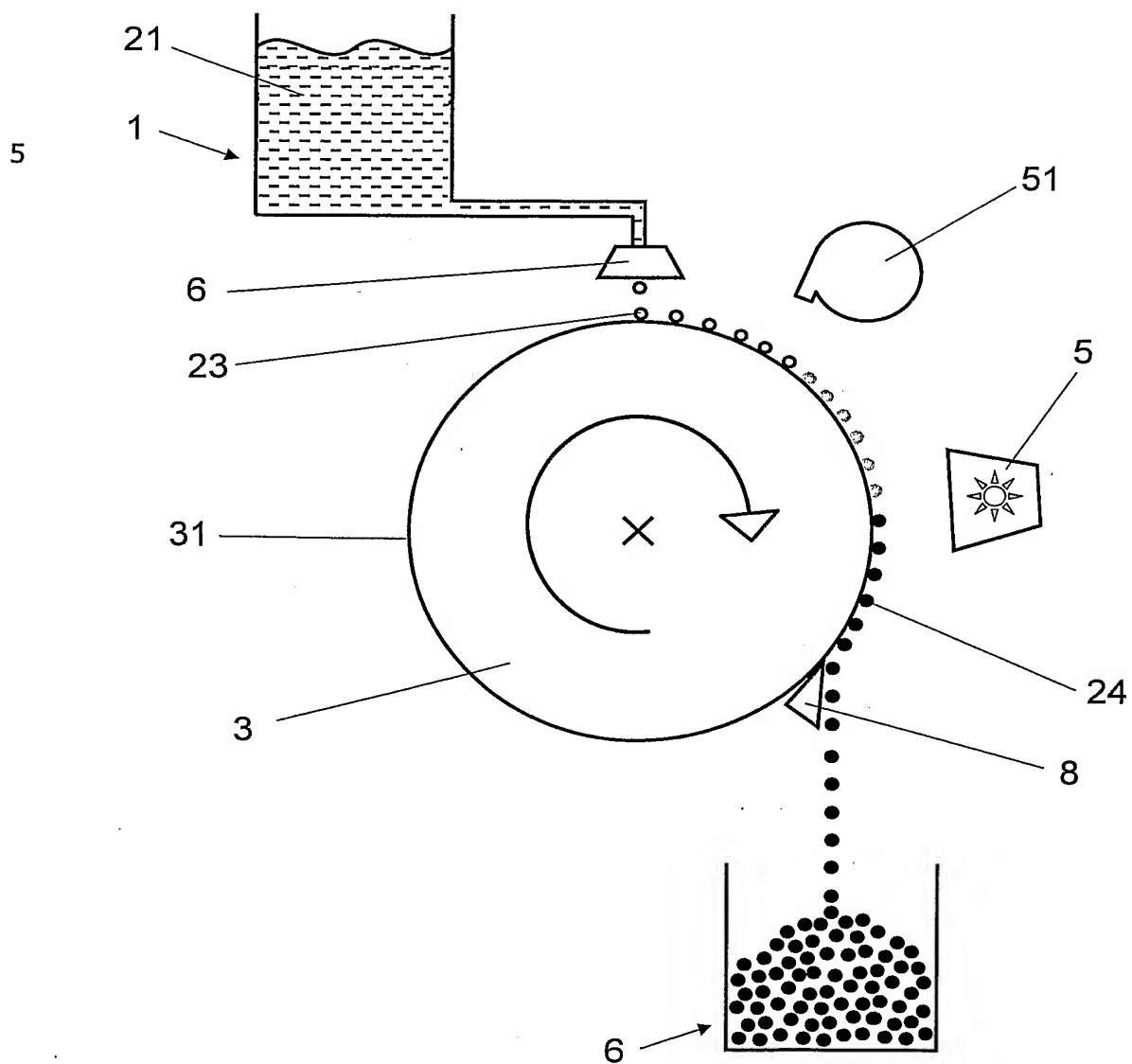


Fig. 8